



EP04/4703

REC'D 13 JUL 2004	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 19 917.9

Anmeldetag: 05. Mai 2003

Anmelder/Inhaber: Südzucker Aktiengesellschaft Mannheim/
Ochsenfurt, 68165 Mannheim/DE

Bezeichnung: Verfahren zur selektiven Kohlenhydrat-Oxidation
unter Verwendung geträgerter Gold-Katalysatoren

IPC: C 07 H, B 01 J

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 21. Mai 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Ebert

Gleiss & Große

Patentanwälte · Rechtsanwälte
European Patent Attorneys
European Trademark Attorneys

Intellectual Property Law
Technology Law

Leitzstraße 45
D-70469 Stuttgart
Telefon: +49 (0)711 99 3 11-0
Telefax: +49 (0)711 99 3 11-200
E-Mail: office@gleiss-grosse.com
Homepage: www.gleiss-grosse.com

Dr. jur. Alf-Olav Gleiss · Dipl.-Ing. · PA
Rainer Große · Dipl.-Ing. · PA
Dr. Andreas Schrell · Dipl.-Biol. · PA
Torsten Armin Krüger · RA
Nils Heide · RA
Armin Eugen Stockinger · RA
Georg Brisch · Dipl.-Ing. · PA
Erik Graf v. Baudissin · RA

PA: Patentanwalt · European Patent Attorney
European Trademark Attorney
RA: Rechtsanwalt · Attorney-at-law · Admitted for
Representation at the EU-Trademark Office (OHIM), Alicante

In cooperation with
Shanghai Zhi Xin Patent Agency Ltd.
Shanghai · China

Patentanmeldung

Verfahren zur selektiven Kohlenhydrat-Oxidation unter Verwendung geträgerter Gold-Katalysatoren

**SÜDZUCKER AG
Mannheim/Ochsenfurt
Maximilianstraße 10**

68165 MANNHEIM

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Oxidation eines Kohlenhydrates in Gegenwart eines Gold-Katalysators, der nanodispers verteilte Gold-Partikel auf einem Metalloxid-Träger umfasst, ein Verfahren zur selektiven Oxidation eines Oligosaccharides in Gegenwart eines Gold-Katalysators, der nanodispers verteilte Gold-Partikel auf einem Kohlenstoff- oder Metalloxid-Träger umfasst, sowie die unter Verwendung dieser Verfahren hergestellten Aldonsäure-Oxidationsprodukte.

Bei der Käse-Produktion und der Molke-verarbeitenden Industrie fallen jährlich weltweit etwa 1,2 Mio. Tonnen Lactose als Abfallprodukt an. Lactose als wichtigster Kohlenhydrat-Bestandteil der Milch hat bislang jedoch kaum wirtschaftliche Bedeutung. Einer der Gründe dafür ist in der Lactose-Intoleranz von Teilen der Bevölkerung zu suchen. Personen mit Lactose-Intoleranz können Lactose nicht verwerten und reagieren bei Lactose-Konsum mit Unverträglichkeitssymptomen wie Durchfall. Nur ein relativ geringer Teil der anfallenden Lactose wird einer wirtschaftlichen Verwertung zugeführt, wobei Lactose beispielsweise als Fermentationssubstrat, als Füllmittel oder zur Herstellung von Diät-Lebensmitteln eingesetzt wird. Der größte Teil der anfallenden Lactose-Mengen wird jedoch über die Abwasseranlagen der Produzenten entsorgt, was zu Störungen des ökologischen Gleichgewichtes in Gewässern führen kann. Da Lactose jedoch ein in gro-

Ben Mengen vorhandener und äußerst kostengünstiger Rohstoff ist, besteht großes Interesse an einer wirtschaftlichen Aufwertung dieses Kohlenhydrates. In jüngster Zeit wurden daher insbesondere verschiedene enzymatische Spaltungs- und Transformationsreaktionen entwickelt, bei denen Lactose als Ausgangsmaterial zur Herstellung höherwertige Produkte eingesetzt wird.

Durch Oxidation von Lactose kann so Lactobionsäure erhalten werden, welche für eine Reihe von Anwendungen äußerst interessant ist. Bislang wird zur Lactobionsäure-Herstellung aus Lactose ein enzymatisches Verfahren unter Verwendung der Enzyme Cellobiose-Dehydrogenase und Hexose-Oxidase eingesetzt. Der nicht zufriedenstellende Umsatz beispielsweise bei der Cellobiose-Dehydrogenase-katalysierten Reaktion lässt sich unter Verwendung des Enzyms Laccase steigern, das die bei der Reaktion reduzierten Redox-Mediatoren reoxidiert. Aufgrund ihrer exzellenten Fähigkeit, Metallchelate zu bilden, wird Lactobionsäure unter anderem in der sogenannten „Wisconsin-Transplantations-Lösung“ eingesetzt, da Lactobionsäure den durch Metallionen bedingten oxidativen Schaden während der Lagerung von zu transplantierenden Organen reduzieren kann. Lactobionsäure lässt sich ebenfalls als biologisch abbaubarer Cobuilder in Waschpulver einsetzen, das bis zu 40 % Lactobionsäure enthalten kann. Aufgrund des milden süßlich-sauren Geschmacks von Lactobionsäure bestehen weitere Anwendungsmöglichkeiten in der Lebensmitteltechnologie.

Auch für andere Aldonsäuren beziehungsweise Oligosaccharid-Aldonsäuren besteht ein großes Einsatzpotential in der pharmazeutischen Industrie, der Kosmetik-Herstellung und in der Lebensmitteltechnologie. Aldonsäuren werden derzeit hauptsächlich mittels mikrobieller oder enzymatischer Umwandlung aus den entsprechenden Mono- oder Oligosacchariden hergestellt. So kann beispielsweise Glucose unter Verwendung von *Acetobacter methanolicus* in Gluconsäure umgewandelt werden. Die enzymatische Herstellung von Aldonsäuren ist jedoch generell durch eine relativ geringe Produktivität gekennzeichnet und auch aus Gründen des Umweltschutzes nicht unproblematisch. Daher besteht ein großes Interesse an alternativen Oxidationsverfahren, die zu einer deutlich geringeren Belastung der Umwelt führen, wobei das zu oxidierende Kohlenhydrat, beispielsweise ein Monosaccharid, unter Verwendung eines heterogenen Katalysators zu der entsprechenden Aldonsäure oxidiert wird.

Die heterogene Katalyse einer Oxidationsreaktion erfolgt üblicherweise in einem Drei-Phasen-Reaktor, wobei der feste, meist pulverförmige Katalysator in einer die zu oxidierende Verbindung enthaltenden Flüssigphase suspendiert ist und während der Reaktion Sauerstoff durch die Flüssigphase hindurchgeperlt wird. Obwohl die katalytische Oxidation im Vergleich zur enzymatischen Umsetzung einige erhebliche Vorteile bietet, insbesondere unter dem Gesichtspunkt der erheblich geringeren Umweltverschmutzung, weist sie jedoch einen entscheidenden Nachteil auf. Bei Verwendung von Metallen kann die Disauerstoff-Aktivierung zu radikalischen Reaktio-

nen führen, die insbesondere im Fall polyfunktionaler Moleküle die Selektivität der Umsetzung deutlich senken können (Sheldon und Kochi, „Metal Catalyzed Oxidations of Organic Compounds“, 1981, Academic Press, New York).

5
10
15
20
25
30
Bislang am besten untersucht ist die Verwendung geträgerter Palladium- und Platin-Katalysatoren zur Oxidation von Glucose. Dabei hat sich herausgestellt, dass bei Verwendung dieser Katalysatoren die katalytische Umsetzung von Glucose zu Gluconsäure aufgrund der geringen Selektivität und Umsetzungsrate erheblich eingeschränkt ist. Auch kommt es zu einer relativ schnellen Deaktivierung beider Katalysator-Typen. Diese Deaktivierung beruht offensichtlich entweder auf einer Blockierung der Katalysator-Oberfläche aufgrund der Adsorption von Molekülen oder auf Disauerstoff-bedingten Vergiftungseffekten (Van Dam, Kieboom und van Bekkum, Appl. Catal., 33 (1990), 187). Einige der Faktoren, die die katalytische Umsetzung von Glucose zu Gluconsäure einschränken, lassen sich durch die Einführung von Promotoren wie Bismut oder Blei deutlich verbessern. Neben einer Verbesserung der Katalysator-Lebensdauer erhöhen sich dadurch insbesondere die Selektivität und die Umsetzungsrate der Reaktion (Fiege und Wedemeyer, Angew. Chem., 93 (1981), 812; Wenkin et al., Appl. Catal. A: General, 148 (1996), 181).

Pd und Bi werden aufgrund eines möglichen Leachings dieser toxikologisch bedenklichen Substanzen jedoch kontrovers diskutiert. Zur Erhöhung der Umsetzungsgeschwindigkeit und zur Vermeidung der Katalysator-

Deaktivierung sind leicht alkalische Bedingungen erforderlich. Unter solchen Bedingungen treten jedoch Nebenreaktionen auf, die die Gluconat-Produktion vermindern. Ebenfalls nachteilig ist,
 5 dass bei Verwendung von Basen anstelle der freien Gluconsäure Gluconat erzeugt wird (Biella, Prati und Rossi, Journal of Catalysis, 206 (2002), 242-247).

10 Zur großtechnischen Produktion von Gluconsäure wird daher nach wie vor dem Fermentationsprozess der Vorrang gegeben, trotz der bei diesem Verfahren auftretenden Probleme, beispielsweise der starken Abwasser-Verunreinigung und der nicht unerheblichen Bildung von Nebenprodukten. Aus diesem Grund ist es
 15 erforderlich, neue Katalysator-Typen zu entwickeln, die eine katalytische Oxidation von Kohlenhydraten zur Herstellung von Aldonsäuren unter Verwendung von Disauerstoff als Oxidationsmittel ermöglichen und neben hoher Aktivität und Selektivität eine
 20 lange Lebensdauer aufweisen.

Bislang wurden geträgerte Gold-Katalysatoren vor allem zur Oxidation von CO oder Propen in der Gasphase und für Selektivhydrierungen eingesetzt. Biella et al., Journal of Catalysis, 206 (2002)
 25 242-247, beschreiben die Verwendung eines Kohlenstoff-geträgerten Gold-Katalysators zur selektiven Oxidation von D-Glucose zu D-Gluconsäure in der Flüssigphase. Ein Vergleich zwischen dem Kohlenstoff-geträgerten Gold-Katalysator und herkömmlichen
 30 Palladium- und Platin-Katalysatoren zeigt, dass der Gold-Katalysator sowohl Palladium- als auch Platin-Katalysatoren in mehrfacher Hinsicht

überlegen ist. Im Vergleich zu Palladium- und Platin-Katalysatoren erweist sich der verwendete Gold-Katalysator insbesondere wesentlich stabiler gegenüber einer Deaktivierung. Ein weiterer Vorteil des
5 verwendeten Gold-Katalysators besteht darin, dass dieser bei der Glucose-Umsetzung keine externe pH-Kontrolle erfordert. Die verwendeten Kohlenstoff-geträgerten Gold-Katalysatoren weisen jedoch einen erheblichen Nachteil auf. Einerseits wird mit ab-
10 nehmendem pH-Wert vermehrt Gold aus dem Katalysator ausgelaugt. Andererseits wird mit steigendem pH-Wert das Wachstum der Goldpartikel gefördert. Beides führt zu einer Abnahme der Katalysator-Aktivität. Das mit steigendem pH-Wert zunehmende
15 Auflösen von Goldpartikeln geht mit einer Vergrößerung der Goldpartikel einher. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass kleine Goldpartikel in Lösung gehen und sich dann das Gold an größeren Gold-Partikeln abscheidet, wobei es zu einer
20 Reduktion von Au(I,III)-Partikeln kommt.

Das der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende technische Problem besteht darin, gegenüber den im Stand der Technik bekannten Katalysatoren verbesserte Gold-Katalysatoren bereitzustellen, die eine
25 hohe Selektivität und Aktivität bezüglich der Oxidation von Kohlenhydraten zu den entsprechenden Aldonsäuren aufweisen und bei denen die im Stand der Technik bekannten Probleme von Gold-Katalysatoren, insbesondere der durch mehrfache Verwendung bedingte
30 Aktivitätsabfall, dessen Ausmaß vom pH-Wert abhängig ist, nicht auftreten, so dass die Gold-Katalysatoren für die großtechnische Aldonsäure-Herstellung aus geeigneten Kohlenhydrat-

Ausgangsmaterialien eingesetzt werden können. Darüber hinaus sollen die verbesserten Gold-Katalysatoren für die Oxidation einer Vielzahl unterschiedlicher Kohlenhydrate zu den entsprechenden Aldonsäuren eingesetzt werden können.

Die vorliegende Erfindung löst das ihr zugrunde liegende technische Problem durch die Bereitstellung eines Verfahrens zur selektiven Oxidation von mindestens einem Kohlenhydrat, einem Kohlenhydrat-Gemisch oder eine diese(s) enthaltenden Zusammensetzung, wobei eine wässrige Lösung des Kohlenhydrates, des Gemisches oder der Zusammensetzung in Gegenwart eines Gold-Katalysators, umfassend nanodispers verteilte Gold-Partikel auf einem Metalloxid-Träger, und von Sauerstoff, insbesondere Disauerstoff, umgesetzt wird.

Die erfindungsgemäß zur Kohlenhydrat-Oxidation eingesetzten Metalloxid-geträgerten Gold-Katalysatoren zeichnen sich dadurch aus, dass sie die selektive Oxidation einer Vielzahl von Kohlenhydraten, insbesondere solchen Kohlenhydraten, deren C1-Kohlenstoffatom eine oxidierbare Aldehyd-Gruppe aufweist beziehungsweise mit einer oxidierbaren Aldehyd-Gruppe versehen werden kann, zu den entsprechenden Aldonsäuren ermöglichen. Gegenüber herkömmlichen Platin- und Palladiumkatalysatoren weisen die erfindungsgemäß verwendeten Gold-Katalysatoren eine bis zu einer Größenordnung höhere Aktivität bezüglich der selektiven Kohlenhydrat-Oxidation auf. Diese hohe Aktivität ist umso bemerkenswerter, als die Metallbeladung der Gold-Katalysatoren im Vergleich zu Platin- oder Palladium-Katalysatoren

erheblich geringer ist. Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäß verwendeten Metalloxid-geträgerten Gold-Katalysatoren gegenüber Platin- und Palladium-Katalysatoren eine erheblich gesteigerte Selektivität bezüglich der Aldonsäure-Produktion auf, das heißt, dass die Selektivität auf andere Oxidationsprodukte deutlich reduziert ist. Während bei Verwendung von Platin- und Palladium-Katalysatoren stets ein Produkt-Gemisch erhalten wird, dass neben der gewünschten Aldonsäure eine Vielzahl anderer Oxidationsprodukte enthält, die auf die Oxidation von beispielsweise Alkohol-Gruppen zurückgehen, wird unter Verwendung der erfindungsgemäß eingesetzten Metalloxid-geträgerten Gold-Katalysatoren eine nahezu reine Aldonsäure erhalten, die keine anderen nachweisbaren Oxidationsprodukte oder nur äußerst geringe Mengen davon enthält. Die außerordentlich hohe Selektivität der erfindungsgemäß eingesetzten Metalloxid-geträgerten Gold-Katalysatoren ist vor allem darauf zurückzuführen, dass nur die Aldehyd-Gruppe des C1-Kohlenstoffatoms oxidiert wird, nicht jedoch Alkohol-Gruppen.

Gegenüber Kohlenstoff-geträgerten Gold-Katalysatoren zeichnen sich die erfindungsgemäß eingesetzten Metalloxid-geträgerten Gold-Katalysatoren durch eine erheblich längere Lebensdauer aus. Während bei Kohlenstoff-geträgerten Gold-Katalysatoren bereits nach ein- oder zweimaliger Verwendung eine relativ deutliche Aktivitätsabnahme beobachtet wurde (Biel-la et al., J. Catalysis, 206 (2002), 242-247), lassen sich die Metalloxid-geträgerten Gold-Katalysatoren mindestens 20-mal verwenden, ohne dass die Katalysator-Aktivität und Selektivität der

Oxidation in nennenswertem Umfang abnehmen. Die erfindungsgemäß eingesetzten Metalloxid-geträgerten Katalysatoren lassen sich daher in vorteilhafter Weise zur großtechnischen Herstellung von Aldonsäuren einsetzen. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäß eingesetzten Metalloxid-geträgerten Gold-Katalysatoren besteht darin, dass sie zur Oxidation einer Vielzahl unterschiedlicher Kohlenhydrat-Ausgangssubstrate, beispielsweise Monosaccharide, Oligosaccharide oder Gemische davon, eingesetzt werden können. Vorteilhafterweise können sowohl Aldosen als auch Ketosen oxidiert werden.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wird unter einem „Katalysator“ ein Stoff verstanden, der die zum Ablauf einer bestimmten Reaktion benötigte Aktivierungsenergie herabsetzen und dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen kann, ohne im Endprodukt der Reaktion zu erscheinen. Unter einem „Gold-Katalysator“ wird ein Katalysator verstanden, der Gold auf einem Trägermaterial umfasst oder aus Gold auf einem Trägermaterial besteht, wobei das Gold in Form von dispers verteilten Nanopartikeln auf dem Träger vorliegt. Die Gold-Nanopartikel weisen einen Durchmesser von weniger als 20 nm, vorzugsweise < 10 nm und besonders bevorzugt < 5 nm auf.

Unter einem „Metalloxid-Träger“ wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung ein Katalysator-Träger verstanden, der aus mindestens einem Oxid eines Haupt- oder Nebengruppen-Metalls oder -Halbmetalls einschließlich Verbindungen, die mehr als ein Metall und/oder Halbmetall umfassen, be-

steht. Vorzugsweise handelt es sich dabei um Oxide von Metallen oder Halbmetallen der 2. Hauptgruppe des PSE wie MgO , CaO oder BaO , Oxide von Metallen oder Halbmetallen der 3. Hauptgruppe des PSE wie Al_2O_3 oder Lanthanoid-Oxide oder Oxide von Metallen oder Halbmetallen der 4. Hauptgruppe des PSE wie SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 oder ZrO_2 . Vorzugsweise handelt es sich bei den Verbindungen mit mehr als einem Metall und/oder Halbmetall um Silikate, insbesondere Aluminosilikate.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft die Verwendung eines Gold-Katalysators zur Oxidation von Kohlenhydraten, wobei der Katalysator nanodispers verteilte Gold-Partikel auf einem Al_2O_3 -Träger umfasst. Erfindungsgemäß enthält der Al_2O_3 -geträgerte Gold-Katalysator etwa 0,1 % bis 5 % Gold, vorzugsweise etwa 0,5 % bis 1 % Gold. Der erfindungsgemäß zur selektiven Oxidation von Kohlenhydraten eingesetzte Al_2O_3 -geträgerte Gold-Katalysator enthält vorzugsweise Gold-Nanopartikel mit einem Durchmesser von < 10 nm, besonders bevorzugt < 6 nm und am bevorzugtesten von 1 bis 2 nm.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft die Verwendung eines Gold-Katalysators zur Oxidation von Kohlenhydraten, wobei der Katalysator nanodispers verteilte Gold-Partikel auf einem TiO_2 -Träger umfasst. Erfindungsgemäß enthält der TiO_2 -geträgerte Gold-Katalysator etwa 0,1 % bis 5 % Gold, vorzugsweise etwa 0,5 % bis 1 % Gold, besonders bevorzugt 0,5 % Gold. Der erfindungsgemäß zur selektiven Kohlenhydrat-Oxidation verwendete TiO_2 -geträgerte Gold-Katalysator enthält vorzugsweise

Gold-Nanopartikel mit einem Durchmesser von < 20 nm, besonders bevorzugt < 6 nm und am bevorzugtesten von 1 -4 nm.

5 Zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Metalloxid-geträgerten Gold-Katalysatoren, das heißt zur Abscheidung von Gold in Form von Nanopartikeln auf den Metalloxid-Trägermaterialien, können beispielsweise Fällungsverfahren eingesetzt werden, wobei das Gold in Form von oxidischen/hydroxischen
10 Gold-Präkursoren durch Fällung auf den Metalloxid-Träger abgeschieden oder gemeinsam mit einem Präcursor des Metalloxid-Trägers gefällt wird. Au kann auch in der Sol-Gel-Synthese des Trägers, beispielsweise eines Erdmetall- oder Übergangsmetall-
15 oxids, eingebracht werden. Bekannt sind ebenfalls das Imprägnieren mit Gold-Lösungen und die Trägere- rung von Au-Kolloiden unter Verwendung verschiedener Polymere als Kolloid-Stabilisatoren. Geeignete Verfahren zur Herstellung Metalloxid-geträgerter
20 Gold-Katalysatoren umfassen beispielsweise Präzipitationsverfahren, Abscheidungs-Präzipitations- Verfahren und Verfahren zur chemische Abscheidung aus der Gasphase (CVD-Verfahren) und sind unter anderem in Prati und Martra, Gold Bulletin, 32(3)
25 (1999), 96-101; Wolf und Schüth, Applied Catalysis A: General., 226 (2002), 1-13, sowie Berndt et al., Applied Catalysis A: General, 6442 (2003), 1-11, beschrieben, wobei der Offenbarungsgehalt dieser Druckschriften durch Bezugnahme vollständig in den
30 Offenbarungsgehalt der vorliegenden Erfindung einbezogen wird.

Erfindungsgemäß wird der zur Kohlenhydrat-Oxidation verwendete Metalloxid-geträgerte Katalysator in einer heterogenen Katalyse eingesetzt. Das heißt, der Katalysator liegt als Feststoff vor, während die zu
5 oxidierenden Kohlenhydrate in Flüssigphase, beispielsweise als wässrige Lösung, vorliegen. Der zur Kohlenhydrat-Oxidation eingesetzte Disauerstoff wird dann als Gas durch die flüssige Phase hindurchgeperlt und durch intensives Rühren in der
10 Flüssigphase verteilt und gelöst.

Zur erfindungsgemäßen selektiven Oxidation von Kohlenhydraten, Kohlenhydrat-Gemischen oder diese(s) enthaltenden Zusammensetzungen wird der Metalloxid-geträgerte Gold-Katalysator vorzugsweise in Form
15 eines Pulvers oder Granulats eingesetzt.

Unter der „selektiven Oxidation von Kohlenhydraten“ wird insbesondere die Oxidation einer oxidierbaren Aldehyd-Gruppe am C1-Kohlenstoffes eines Kohlenhydrats zu einer Carboxyl-Gruppe verstanden, wohingegen Alkohol-Gruppen an anderen Kohlenstoffatomen des Kohlenhydrates nicht oxidiert werden. Im Ergebnis der erfindungsgemäßen selektiven Oxidation des Kohlenhydrates wird daher vorzugsweise eine Aldonsäure erhalten. Im Zusammenhang mit der vorliegenden
20 Erfindung wird unter einer „Aldonsäure“ eine Zuckersäure verstanden, die durch Oxidation einer Aldehyd-Gruppe eines Kohlenhydrates zur Carboxyl-Gruppe erhalten wird. Aldonsäuren können unter Wasserabspaltung γ - oder δ -Lactone bilden. Freie Aldonsäuren liegen mit Lactonen im Gleichgewicht vor.
25
30

- Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung werden unter „Kohlenhydraten“ Polyhydroxyaldehyde und Polyhydroxyketone sowie höhermolekulare Verbindungen verstanden, die sich durch Hydrolyse in solche Verbindungen überführen lassen. Der Begriff „Kohlenhydrat“ umfasst auch Derivate, also Abkömmlinge eines Kohlenhydrates, die aus dem Kohlenhydrat in ein oder mehreren Reaktionsschritten gebildet werden. Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Kohlenhydraten handelt es sich vorzugsweise um Aldosen, die am C1-Kohlenstoff eine oxidierbare Aldehyd-Gruppe aufweisen, oder um 2-Ketosen, bei denen am C1-Kohlenstoffatom eine oxidierbare Aldehyd-Gruppe eingeführt werden kann.
- 15 Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wird unter einer „Aldose“ ein Kohlenhydrat verstanden, das eine Aldehyd-Gruppe ($-CHO$) und mindestens ein Asymmetriezentrum besitzt, wobei die Nummerierung der Aldose-Kette an dem Kohlenstoffatom, dass die
- 20 Aldehyd-Gruppe enthält, beginnt. Durch die selektive Oxidation der Aldehyd-Gruppe einer Aldose wird eine Aldonsäure erhalten. Bei der selektiven Oxidation eines Gemisches von Aldosen wird daher ein Gemisch unterschiedlicher Aldonsäuren erhalten.
- 25 Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung einer Aldonsäure oder eines Gemisches verschiedener Aldonsäuren durch selektive Oxidation einer oder mehrerer Aldosen mit einer oxidierbaren Aldehyd-Gruppe unter Verwendung eines
- 30 Metalloxid-geträgerten Gold-Katalysators.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wird unter einer „Ketose“ ein Kohlenhydrat verstanden, dass eine Keto-Gruppe enthält. Befindet sich die Keto-Gruppe in 2-Stellung, handelt es sich um eine 2-Ketose. Ketosen zeigen infolge der Bildung von Anomeren Mutarotation. Obwohl sich Ketosen im Allgemeinen nicht oxidieren lassen, können 2-Ketosen in Aldosen überführt werden, wobei die 2-Ketose zunächst in die entsprechende Enol-Form überführt wird, die dann zu einer oxidierbaren Aldose isomerisiert wird, wobei die -OH-Gruppe am C1-Kohlenstoffatom zur Carbonyl-Gruppe wird und die ursprünglich am C2-Kohlenstoffatom vorhandene C=O-Gruppe zu einer HC-OH-Gruppe wird. Dabei verschiebt sich rein formal betrachtet die Carbonyl-Gruppe von der C₂- auf die C₁-Position.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur Herstellung einer Aldonsäure oder eines Gemisches verschiedener Aldonsäuren unter Verwendung einer oder mehrerer 2-Ketosen, wobei die 2-Ketose(n) zunächst in die tautomere(n) Aldose-Form(en) mit einer oxidierbaren Aldehyd-Gruppe überführt und dann unter Verwendung eines Metall-oxid-geträgerten Gold-Katalysators selektiv oxidiert wird/werden.

Erfindungsgemäß umfassen die zu oxidierenden Kohlenhydrate sowohl monomere Polyhydroxyaldehyde oder Polyhydroxyketone, also Monosaccharide, deren Dimer bis Dekamere, das heißt Oligosaccharide wie Disaccharide, Trisaccharide etc., und die makromolekularen Polysaccharide. Unter „Monosacchariden“ werden im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung

5 dung Verbindungen der allgemeinen chemischen Formel
C_nH_{2n}O_n mit 2 bis 6 Sauerstoff-Funktionen verstan-
den, wobei natürliche Monosaccharide im Wesentli-
chen Hexosen und Pentosen sind. Die Kohlenstoff-
Kette eines Monosaccharides kann unverzweigt oder
10 verzweigt sein. Unter „Oligosacchariden“ werden
Verbindungen verstanden, die durch Vereinigung von
2 bis 10 Monosaccharid-Moleküle unter Wasseraus-
tritt erhalten werden und bei denen es sich um Gly-
koside oder Ether handelt. Im Zusammenhang mit der
vorliegenden Erfindung werden unter „Polysacchari-
den“ im Wesentlichen zwei Gruppen von Substanzen
verstanden, nämlich einerseits Verbindungen, die
als Gerüststoffe für Pflanzen und einige Tiere die-
15 nen, und andererseits Verbindungen, die als Reser-
vestoffe für einfache Kohlenhydrate dienen und bei
Bedarf im Organismus durch bestimmte Enzyme freige-
setzt werden. Polysaccharide umfassen sowohl Ho-
moglykane als auch Heteroglykane.

20 Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wird
unter einem „Kohlenhydrat-Gemisch“ ein Gemisch aus
zwei oder mehr chemisch verschiedenen Kohlenhydra-
ten verstanden, das vorzugsweise keine anderen Be-
standteile außer Kohlenhydraten enthält und das oh-
25 ne vorherige chemische Reaktion gebildet wird. Bei
dem zu oxidierenden Kohlenhydrat-Gemisch kann es
sich sowohl um ein homogenes Gemisch als auch ein
heterogenes Gemisch handeln. Ein heterogenes Ge-
misch besteht aus mindestens zwei Phasen, die die
30 Kohlenhydrat-Einzelkomponenten enthalten oder die
aus den Kohlenhydrat-Einzelkomponenten bestehen.
Ein homogenes Gemisch ist dadurch gekennzeichnet,
dass die Kohlenhydrat-Einzelkomponenten untereinan-

der molekular dispers verteilt sind, ohne dass zwischen den Einzelkomponenten eine Grenzflächen besteht, wobei die Kohlenhydrat-Einzelkomponenten in beliebigen Mengenverhältnissen vorliegen können.

- 5 Liegt das zu oxidierende Gemisch nicht in flüssiger Form vor beziehungsweise enthält das zu oxidierende Gemisch eine feste Phase, so wird das Gemisch erfindungsgemäß vor der selektiven Oxidation beispielsweise durch Herstellen einer wässrigen Lösung
- 10 in die Flüssigphase überführt.

- Eine Ausführungsform der Erfindung betrifft die Verwendung eines zu oxidierenden Kohlenhydrat-Gemisches als Ausgangssubstrat, bei dem mindestens ein Kohlenhydrat-Bestandteil ein C1-Kohlenstoffatom
- 15 mit einer oxidierbaren Aldehyd-Gruppe enthält beziehungsweise bei dem vor der selektiven Oxidation das C1-Kohlenstoffatom mindestens eines Kohlenhydrat-Bestandteils mit einer oxidierbaren Aldehyd-Funktion versehen werden kann.

- 20 Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft die Verwendung eines zu oxidierenden Kohlenhydrat-Gemisches als Ausgangssubstrat, bei dem entweder mehrere, besonders bevorzugt alle Kohlenhydrat-Bestandteile ein C1-Kohlenstoffatom mit einer
- 25 oxidierbaren Aldehyd-Gruppe enthalten oder bei dem vor der Oxidation das C1-Kohlenstoffatom mehrerer, besonders bevorzugt aller Kohlenhydrat-Bestandteile mit einer oxidierbaren Aldehyd-Funktion versehen werden kann. Das zu oxidierende Kohlenhydrat-
- 30 Gemisch enthält also vorzugsweise mehrere Kohlenhydrate, die entweder an ihrem C1-Kohlenstoff bereits eine oxidierbare Aldehyd-Gruppe aufweisen o-

der an deren C1-Kohlenstoffatom vor der selektiven Oxidation eine oxidierbare Aldehyd-Gruppe eingeführt werden kann. In dieser Ausführungsform kann das zu oxidierende Kohlenhydrat-Gemisch also mehrere unterschiedliche Aldosen und/oder 2-Ketosen umfassen. Besonders bevorzugt besteht das zu oxidierende Kohlenhydrat-Gemisch ausschließlich aus Kohlenhydrat-Einzelkomponenten, die entweder an ihrem C1-Kohlenstoff bereits eine oxidierbare Aldehyd-Gruppe aufweisen oder an deren C1-Kohlenstoffatom vor der Oxidation eine oxidierbare Aldehyd-Gruppe eingeführt werden kann. In dieser Ausführungsform besteht das zu oxidierende Kohlenhydrat-Gemisch also ausschließlich aus unterschiedlichen Aldosen und/oder 2-Ketosen.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wird unter einer „mindestens ein Kohlenhydrat oder ein Kohlenhydrat-Gemisch enthaltenden Zusammensetzung“ ein Gemisch unterschiedlicher chemischer Verbindungen verstanden, wobei mindestens ein Bestandteil der Zusammensetzung ein Kohlenhydrat ist, dessen C1-Kohlenstoffatom eine freie Aldehyd-Gruppe aufweist beziehungsweise vor der Oxidation mit einer oxidierbaren Aldehyd-Gruppe versehen werden kann. Bei den anderen Bestandteilen der zu oxidierenden Zusammensetzung kann es sich beispielsweise um andere, nicht-oxidierbare Kohlenhydrate, Eiweißstoffe, Pektine, Säuren, Fette, Salze, Aromastoffe wie Vanillin oder Furfurale, etc. oder Gemische davon handeln. Die zu oxidierende Zusammensetzung kann selbstverständlich mehrere unterschiedliche Aldosen und/oder 2-Ketosen umfassen.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher die selektive Oxidation eines Kohlenhydrates, eines Gemisches unterschiedlicher Kohlenhydrate oder einer diese(s) enthaltenden Zusammensetzung unter Verwendung eines Metalloxid-geträgerten Gold-Katalysators, wobei es sich bei den Kohlenhydraten vorzugsweise um Monosaccharide oder Oligosaccharide handelt.

In bevorzugter Ausführungsform der Erfindung ist das zu oxidierende Monosaccharid eine Aldose wie Glucose, Galactose, Mannose, Xylose oder Ribose. Bei der Oxidation von Glucose wird unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens Gluconsäure als Oxidationsprodukt erhalten. Bei der Oxidation von Galactose wird unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens Galactonsäure als Oxidationsprodukt erhalten.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem zu oxidierenden Kohlenhydrat um ein Oligosaccharid, insbesondere um ein Disaccharid. Das zu oxidierende Disaccharid ist vorzugsweise eine Disaccharid-Aldose wie Maltose, Lactose, Cellobiose oder Isomaltose. Erfindungsgemäß wird bei der selektiven Oxidation von Maltose unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens Maltobionsäure als Oxidationsprodukt erhalten. Unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird bei der Lactose-Oxidation Lactobionsäure als Oxidationsprodukt erhalten.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als zu oxidierendes

Oligosaccharid eine Disaccharid-Ketose eingesetzt. Bei der zu oxidierenden Disaccharid-Ketose handelt es sich vorzugsweise um Palatinose (Isomaltulose). Vor der Oxidation wird Palatinose erfindungsgemäß
 5 in die tautomere Aldose-Form überführt, die dann oxidiert wird.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei dem zu oxidierenden Kohlenhydrat um ein Maltodextrin. Maltodextrine sind durch den enzymatischen Stärkeabbau gewonnene wasserlösliche Kohlenhydrate, insbesondere Dextröse-Äquivalente, mit einer Kettenlänge von 2 bis 30, vorzugsweise 5 bis 20 Anhydroglucose-Einheiten und einem Anteil an Maltose. Bei der selektiven Oxidation von Maltodextrin wird unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ein Oxidationsprodukt erhalten, das erfindungsgemäß entsprechend der Zusammensetzung neben den Oligosaccharid-Aldonsäuren einen Anteil von Maltobionsäure und
 10
 15
 20 Gluconsäure aufweist.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist das zu oxidierende Kohlenhydrat-Gemisch beziehungsweise die zu oxidierende Kohlenhydrat-Zusammensetzung ein Stärkesirup. Unter einem Stärkesirup wird Glucosesirup verstanden, der aus Stärke gewonnen wird und als gereinigte wässrige Lösung vorliegt, wobei die Trockenmasse mindestens 70 % beträgt.

In einer weiteren Ausführungsform handelt es sich bei dem zu oxidierenden Kohlenhydrat um ein Furfural. Das zu oxidierende Furfural ist vorzugsweise
 30

Hydroxymethylfurfural (HMF) oder Glycosyloxymethylfurfural (GMF).

In bevorzugter Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur selektiven Kohlenhydrat-Oxidation wird eine wässrige Lösung des zu oxidierenden Kohlenhydrates, Kohlenhydrat-Gemisches oder einer diese(s) enthaltenden Zusammensetzung hergestellt, die das Kohlenhydrat oder das Kohlenhydrat-Gemisch in einer Menge von mindestens etwa 10 mmol/l, bevorzugter mindestens etwa 100 mmol/l, 150 mmol/l, 200 mmol/l oder 250 mmol/l und am bevorzugtesten mindestens etwa 1000 mmol/l oder 1500 mmol/l enthält. Anschließend wird der wässrigen Kohlenhydrat-Lösung der vorzugsweise pulverförmige Metalloxid-geträgerte Gold-Katalysator in einer Menge von etwa 100 mg/l bis 10 g/l zugesetzt, wobei vorzugsweise pro Liter etwa 1 g Katalysator eingesetzt werden. Erfindungsgemäß beträgt das Verhältnis zwischen der Menge des/der zu oxidierenden Kohlenhydrat(s) oder des Kohlenhydrat-Gemisches und der Menge des auf dem Metalloxid-Trägers enthaltenen Goldes mindestens etwa 300, bevorzugter mehr als 350, 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500 oder 4000 und am bevorzugtesten mehr als 9000, 10 000, 15 000, 20 000, 25 000, 30 000, 35 000 oder 40 000.

In bevorzugter Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur selektiven Kohlenhydrat-Oxidation wird die selektive Oxidation des mindestens einen Kohlenhydrates, des Kohlenhydrat-Gemisches oder der diese(s) enthaltenden Zusammensetzung bei einem pH-Wert von 7 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10, durchgeführt. Zur Durchführung der

Kohlenhydrat-Oxidation wird erfindungsgemäß eine Temperatur von 20°C bis 140°C, vorzugsweise 40°C bis 90°C, besonders bevorzugt 50°C bis 80°C eingesetzt. Erfindungsgemäß beträgt der Druck etwa 1 bar bis etwa 25 bar. Während der Oxidation wird erfindungsgemäß Sauerstoff und/oder Luft mit einer Begasungsrate von $100 \text{ ml}/(\text{min} \times L_{\text{Reaktorvolumen}})$ bis $10000 \text{ ml}/(\text{min} \times L_{\text{Reaktorvolumen}})$, vorzugsweise von $500 \text{ ml}/(\text{min} \times L_{\text{Reaktorvolumen}})$, durch die wässrige Lösung des Kohlenhydrates, des Gemisches oder der Zusammensetzung hindurchgeperlt.

Das der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende technische Problem wird auch durch ein Verfahren zur selektiven Oxidation von mindestens einem Oligosaccharid, einem Gemisch davon oder einer diese(s) enthaltenden Zusammensetzung gelöst, wobei eine wässrige Lösung des Oligosaccharides, des Gemisches oder der Zusammensetzung in Gegenwart eines Gold-Katalysators, umfassend nanodispers verteilte Gold-Partikel auf einem Träger, und von Sauerstoff umgesetzt wird.

Erfindungsgemäß ist also vorgesehen, dass zur selektiven Oxidation von Oligosacchariden ein Gold-Katalysator eingesetzt wird, der nanodispers verteilte Gold-Partikel auf einem Träger umfasst, wobei der Träger entweder ein Metalloxid-Träger oder ein Kohlenstoff-Träger ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird zur selektiven Oxidation eines Oligosaccharides, eines Oligosaccharid-Gemisches oder einer die-

se(s) enthaltenden Zusammensetzung ein Kohlenstoff-
geträgerter Gold-Katalysator eingesetzt.

Unter einem „Kohlenstoff-Träger“ wird im Zusammen-
hang mit der vorliegenden Erfindung insbesondere
5 ein Aktivkohle-Träger verstanden. Die erfindungsge-
mäß eingesetzten Kohlenstoff-geträgerte Gold-
Katalysatoren werden vorzugsweise unter Verwendung
des Incipient-Wetness-Verfahrens oder über Gold-
Sole hergestellt. Geeignete Verfahren zur Herstel-
10 lung Kohlenstoff-geträgerter Gold-Katalysatoren,
umfassen insbesondere geeignete Tränkungstechniken
und Goldkolloid-Trägerung, beispielsweise unter
Verwendung spezifischer Polymeren. Geeignete Ver-
fahren zur Herstellung Kohlenstoff-geträgerter
15 Gold-Katalysatoren sind beispielsweise in Prati und
Martra, Gold Bulletin, 32(3) (1999), 96-101, be-
schrieben, wobei der Offenbarungsgehalt dieser
Druckschrift durch Bezugnahme vollständig in den
Offenbarungsgehalt der vorliegenden Erfindung ein-
20 bezogen wird. Die erfindungsgemäß eingesetzten Koh-
lenstoff-geträgerten Gold-Katalysatoren weisen ins-
besondere Gold-Nanopartikel mit einem Durchmesser
von weniger als 20 nm, vorzugsweise < 10 nm, beson-
ders bevorzugt < 6 nm und am bevorzugtesten < 2 nm
25 auf. Erfindungsgemäß enthalten die Kohlenstoff-
geträgerten Gold-Katalysatoren etwa 0,1 % bis 5 %,
Gold, vorzugsweise etwa 0,5 % bis 1,0 % Gold, be-
sonders bevorzugt 0,5 % Gold.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der
30 Erfindung wird zur selektiven Oxidation eines Oli-
gosaccharides, eines Oligosaccharid-Gemisches oder
einer diese(s) enthaltenden Zusammensetzung erfin-

5 dungsgemäß ein Metalloxid-geträgerter Gold-Katalysator eingesetzt. Unter einem „Metalloxid-Träger“ wird ein Katalysator-Träger verstanden, der aus mindestens einem Oxid eines Haupt- oder Neben-
10 gruppen-Metalls oder -Halbmetalls einschließlich Verbindungen, die mehr als ein Metall und/oder Halbmetall umfassen, besteht. Vorzugsweise handelt es sich dabei um Oxide von Metallen oder Halbmetallen der 2. Hauptgruppe des PSE wie MgO , CaO oder BaO , Oxide von Metallen oder Halbmetallen der 3. Hauptgruppe des PSE wie Al_2O_3 oder Lanthanoid-Oxide oder Oxide von Metallen oder Halbmetallen der 4. Hauptgruppe des PSE wie SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 oder ZrO_2 . Vorzugsweise handelt es sich bei den Verbindungen mit mehr als einem Metall und/oder Halbmetall um Silikate, insbesondere Alumosilikate.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Al_2O_3 -geträgerter Gold-Katalysator eingesetzt. Erfindungsgemäß enthält der Al_2O_3 -geträgerte Gold-Katalysator etwa 0,1 % bis 5 % Gold, vorzugsweise etwa 0,5 % bis 1 % Gold, besonders bevorzugt 0,5 % Gold.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein TiO_2 -geträgerter Gold-Katalysator eingesetzt. Erfindungsgemäß enthält der TiO_2 -geträgerte Gold-Katalysator etwa 0,1 % bis 5 % Gold, vorzugsweise etwa 0,5 % bis 1 % Gold.

30 Zur Herstellung der erfindungsgemäß zur Oligosaccharid-Oxidation verwendeten Metalloxid-geträgerten Gold-Katalysatoren können insbesondere Fällungsverfahren eingesetzt werden, wobei die Goldpartikel

durch Fällung auf den Metalloxid-Träger abgeschieden oder gemeinsam mit einem Precursor des Metalloxid-Trägers gefällt werden. Besonders geeignet sind Präzipitationsverfahren, Abscheidungs-
5 Präzipitations-Verfahren und Verfahren zur chemische Abscheidung aus der Gasphase (CVD-Verfahren).

Erfindungsgemäß wird der zur selektiven Oligosaccharid-Oxidation verwendete Kohlenstoff- oder Metalloxid-geträgerte Gold-Katalysator in Flüssigphase eingesetzt, wobei der Katalysator als Feststoff vorliegt, während die Oligosaccharide in Flüssigphase vorhanden sind. Der zur Oxidation eingesetzte Disauerstoff wird als Gas durch die Flüssigphase hindurchgeperlt und durch intensives Rühren in der
10 Flüssigphase gelöst. Der Kohlenstoff- oder Metalloxid-geträgerte Gold-Katalysator wird vorzugsweise in Form eines Pulvers oder Granulats eingesetzt.

Unter „Oligosacchariden“ werden im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung Verbindungen verstanden,
20 die durch Vereinigung von 2 bis 10 Monosaccharid-Molekülen unter Wasseraustritt erhalten werden und bei denen es sich um Glykoside oder Ether handelt. Der Begriff „Oligosaccharid“ umfasst auch Derivate, also Abkömmlinge eines Oligosaccharides, die aus
25 einem Oligosaccharid in ein oder mehreren Reaktionsschritten gebildet werden. Erfindungsgemäß bevorzugt handelt es sich bei den zu oxidierenden Oligosacchariden insbesondere um Disaccharide, Trisaccharide etc.. Die zu oxidierenden Oligosaccharide
30 enthalten an ihrem C1-Kohlenstoffatom eine oxidierbare Aldehyd-Gruppe, die durch die Oxidation in

eine Carboxy-Gruppe überführt wird. Hingegen werden Alkohol-Gruppen der Oligosaccharide nicht oxidiert.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Oligosacchariden kann es sich um Oligosaccharid-Aldosen handeln, die am C1-Kohlenstoff eine oxidierbare Aldehyd-Gruppe aufweisen, oder um Oligosaccharide in 2-Ketose-Form, bei denen am C1-Kohlenstoffatom eine oxidierbare Aldehyd-Funktion eingeführt werden kann.

10 Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wird unter einer „Oligosaccharid-Aldose“ ein Oligosaccharid verstanden, das am C1-Kohlenstoff eine Aldehyd-Gruppe (-CHO) besitzt. Durch die selektive Oxidation der Aldehyd-Gruppe einer Oligosaccharid-Aldose wird eine Oligosaccharid-Aldonsäure erhalten. Unter einer „Oligosaccharid-Aldonsäure“ wird eine Oligosaccharidsäure verstanden, die durch Oxidation einer Aldehyd-Gruppe eines Oligosaccharides zur Carboxy-Gruppe erhalten wird.

20 Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung einer Oligosaccharid-Aldonsäure oder eines Gemisches verschiedener Oligosaccharid-Aldonsäuren durch selektive Oxidation einer oder mehrerer Oligosaccharid-Aldosen mit einer oxidierbaren Aldehyd-Gruppe unter Verwendung eines Kohlenstoff- oder Metalloxid-geträgerten Gold-Katalysators.

30 Unter einer „2-Ketose“ wird ein Oligosaccharid verstanden, dass eine in 2-Stellung befindliche Keto-Gruppe besitzt. In 2-Ketose-Form vorliegende Oligo-

saccharide können in Oligosaccharid-Aldosen überführt werden, wobei die 2-Ketose zunächst in die Enol-Form überführt wird, die dann zu der oxidierbaren Oligosaccharid-Aldose tautomerisiert wird.

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur Herstellung einer Oligosaccharid-Aldonsäure oder eines Gemisches verschiedener Oligosaccharid-Aldonsäuren unter Verwendung einer oder mehrerer Oligosaccharide in 2-Ketose-Form, wobei
 10 die 2-Ketose(n) zunächst in die tautomere(n) Oligosaccharid-Aldose-Form(en) mit einer oxidierbaren Aldehyd-Gruppe überführt werden, die dann unter Verwendung eines Kohlenstoff- oder Metalloxid-geträgerten Gold-Katalysators selektiv oxidiert
 15 wird/werden.

- Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wird unter einem „Oligosaccharid-Gemisch“ ein Gemisch aus zwei oder mehr chemisch verschiedenen Oligosacchariden verstanden. Das zu oxidierende Oligosaccharid-Gemisch enthält in bevorzugter Ausführungsaußer Oligosacchariden keine anderen Bestandteile. Bei dem zu oxidierenden Oligosaccharid-Gemisch kann es sich sowohl um ein homogenes Gemisch als auch ein heterogenes Gemisch handeln. Liegt das zu oxidierende Oligosaccharid-Gemisch nicht in flüssiger Form vor beziehungsweise enthält das zu oxidierende Oligosaccharid-Gemisch eine feste Phase, so wird das Gemisch vor der selektiven Oxidation in die Flüssigphase überführt, beispielsweise durch Herstellen einer wässrigen Lösung.

Eine Ausführungsform der Erfindung betrifft die Verwendung eines zu oxidierenden Oligosaccharid-Gemisches als Ausgangssubstrat, bei dem mindestens ein Oligosaccharid-Bestandteil ein C1-Kohlenstoffatom mit einer oxidierbaren Aldehyd-Gruppe enthält beziehungsweise bei dem vor der selektiven Oxidation das C1-Kohlenstoffatom mindestens eines Oligosaccharid-Bestandteils mit einer oxidierbaren Aldehyd-Funktion versehen werden kann.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft die Verwendung eines zu oxidierenden Oligosaccharid-Gemisches als Ausgangssubstrat, wobei das zu oxidierende Gemisch vorzugsweise mehrere Oligosaccharide enthält, die entweder an ihrem C1-Kohlenstoff bereits eine oxidierbare Aldehyd-Gruppe aufweisen oder an deren C1-Kohlenstoffatom vor der selektiven Oxidation eine oxidierbare Aldehyd-Gruppe eingeführt werden kann. In dieser Ausführungsform kann das zu oxidierende Oligosaccharid also mehrere unterschiedliche Oligosaccharid-Aldosen und/oder Oligosaccharide in 2-Ketose-Form umfassen. Besonders bevorzugt besteht das zu oxidierende Oligosaccharid-Gemisch ausschließlich aus Oligosaccharid-Einzelkomponenten, die entweder an ihrem C1-Kohlenstoff bereits eine oxidierbare Aldehyd-Gruppe aufweisen oder an deren C1-Kohlenstoffatom vor der selektiven Oxidation eine oxidierbare Aldehyd-Gruppe eingeführt werden kann. In dieser Ausführungsform besteht das zu oxidierende Oligosaccharid also ausschließlich aus unterschiedlichen Oligosaccharid-Aldosen und/oder Oligosacchariden in 2-Ketose-Form.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wird unter einer „mindestens ein Oligosaccharid oder ein Oligosaccharid-Gemisch enthaltenden Zusammensetzung“ ein Gemisch unterschiedlicher chemischer Verbindungen verstanden, wobei mindestens ein Bestandteil der Zusammensetzung ein Oligosaccharid ist, dessen C1-Kohlenstoffatom eine freie Aldehyd-Gruppe aufweist beziehungsweise vor der selektiven Oxidation mit einer oxidierbaren Aldehyd-Gruppe versehen werden kann. Bei den anderen Bestandteilen der zu oxidierenden Zusammensetzung kann es sich beispielsweise um andere Kohlenhydrate, beispielsweise nicht-oxidierbare oder selektiv oxidierbare Monosaccharide, Eiweißstoffe, Pektine, Säuren, Fette, Salze, Aromastoffe etc. handeln. Die zu oxidierende Zusammensetzung kann selbstverständlich mehrere unterschiedliche Oligosaccharid-Aldosen und/oder Oligosaccharide in 2-Ketose-Form enthalten.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem zu oxidierenden Oligosaccharid um ein Disaccharid. Das zu oxidierende Disaccharid kann eine Disaccharid-Aldose wie Maltose, Lactose, Cellobiose oder Isomaltose sein. Erfindungsgemäß wird bei der selektiven Oxidation von Maltose unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens Maltobionsäure als Oxidationsprodukt erhalten. Unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird bei der Lactose-Oxidation Lactobionsäure als Oxidationsprodukt erhalten.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als zu oxidierendes Oligosaccharid eine Disaccharid-Ketose eingesetzt.

Bei der zu oxidierenden Disaccharid-Ketose handelt es sich vorzugsweise um Palatinose. Vor der Oxidation wird Palatinose erfindungsgemäß in die tautomere Aldose-Form überführt, die dann oxidiert wird.

- 5 In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei dem zu oxidierenden Oligosaccharid-Gemisch beziehungsweise der zu oxidierenden Oligosaccharid-haltigen Zusammensetzung um ein Maltodextrin. Bei der selektiven
- 10 Oxidation von Maltodextrin wird unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ein Oxidationsprodukt erhalten, das erfindungsgemäß einen Anteil von Maltobionsäure und Gluconsäure aufweist.

- 15 In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist die zu oxidierende Oligosaccharid-haltige Zusammensetzung ein Stärkesirup.

- In bevorzugter Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur selektiven Kohlenhydrat-Oxidation wird eine wässrige Lösung des zu oxidierenden Oligosaccharides, Oligosaccharid-Gemisches oder einer diese(s) enthaltenden Zusammensetzung hergestellt, die das Oligosaccharid oder das Oligosaccharid-Gemisch in einer Menge von mindestens etwa 10 mmol/l, bevorzugter mindestens etwa 100
- 20 mmol/l, 150 mmol/l, 200 mmol/l oder 250 mmol/l und am bevorzugtesten mindestens etwa 1000 mmol/l oder 1500 mmol/l enthält. Anschließend wird der wässrigen Oligosaccharid-Lösung der vorzugsweise pulverförmige Kohlenstoff- oder Metalloxid-geträgerte
- 25 Gold-Katalysator in einer Menge von etwa 100 mg/l bis 10 g/l zugesetzt, wobei vorzugsweise pro Liter
- 30

etwa 1 g Katalysator eingesetzt werden. Erfindungsgemäß beträgt das Verhältnis zwischen der Menge des/der zu oxidierenden Oligosaccharide(s) oder des Oligosaccharid-Gemisches und der Menge des auf dem Metalloxid-Trägers oder Kohlenstoff-Trägers enthaltenen Goldes mindestens etwa 300, bevorzugter mehr als 350, 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500 oder 4000 und am bevorzugtesten mehr als 9000, 10 000, 15 000, 20 000, 25 000, 30 000, 35 000 oder 40 000.

In bevorzugter Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur selektiven Oligosaccharid-Oxidation wird die selektive Oxidation des mindestens einen Oligosaccharides, des Oligosaccharid-Gemisches oder der diese(s) enthaltenden Zusammensetzung bei einem pH-Wert von 7 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10, durchgeführt. Zur Durchführung der Kohlenhydrat-Oxidation wird erfindungsgemäß eine Temperatur von 20°C bis etwa 140°C, vorzugsweise 40°C bis 90°C, besonders bevorzugt 50°C bis 80°C eingesetzt. Erfindungsgemäß beträgt der Druck etwa 1 bar bis etwa 25 bar. Während der Oxidation wird erfindungsgemäß Sauerstoff und/oder Luft mit einer Begasungsrate von 100 ml/(min x $L_{\text{Reaktorvolumen}}$) bis 10000 ml/(min x $L_{\text{Reaktorvolumen}}$) vorzugsweise von 500 ml/(min x $L_{\text{Reaktorvolumen}}$), durch die wässrige Lösung des Oligosaccharides, des Gemisches oder der Zusammensetzung hindurchgeperlt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Oxidationsprodukte, die entweder durch selektive Oxidation von mindestens einem Koh-

lenhydrat, einem Kohlenhydrat-Gemisch oder einer diese(s) enthaltende Zusammensetzung unter Verwendung eines Metalloxid-geträgerten Gold-Katalysators oder durch selektive Oxidation von mindestens einem

5 Oligosaccharid, einem Oligosaccharid-Gemisch oder eine diese(s) enthaltende Zusammensetzung unter Verwendung eines Kohlenstoff- oder Metalloxid-geträgerten Gold-Katalysators erhalten werden. Je nach verwendetem Ausgangsmaterial kann es sich bei

10 den erfindungsgemäß hergestellten Oxidationsprodukten entweder um eine Aldonsäure, ein Gemisch unterschiedlicher Aldonsäuren oder eine Zusammensetzung handeln, die neben Bestandteilen wie Fetten, Pektinen, Eiweißstoffen, Salzen, Aromastoffen etc. ein

15 oder mehrere Aldonsäuren umfasst. Insbesondere wenn als Edukt ein einziges Kohlenhydrat eingesetzt wird, weisen die erfindungsgemäß erhaltenen Oxidationsprodukte aufgrund der außerordentlich hohen Selektivität der erfindungsgemäß verwendeten Gold-

20 Katalysatoren eine sehr hohe Reinheit auf. Die erfindungsgemäß erhaltenen Oxidationsprodukte zeichnen sich gegenüber herkömmlichen Produkten auch dadurch aus, dass sie frei von möglicherweise gesundheitsschädlichen mikrobiellen Stoffwechselprodukten

25 sind.

In bevorzugter Ausführungsform handelt es sich bei dem Oxidationsprodukt um Gluconsäure, die durch selektive Oxidation von Glucose erhältlich ist. Die erfindungsgemäß erhaltene Gluconsäure zeichnet sich

30 durch eine hohe Reinheit aus, wobei der Anteil von Gluconsäure am Gesamtoxidationsprodukt mehr als 95%, vorzugsweise mehr als 97%, bevorzugter mehr als 98% und am bevorzugtesten mehr als 99% beträgt.

Die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Gluconsäure kann, gegebenenfalls nach weiteren Aufreinigungsschritten unter Verwendung geeigneter Verfahren wie chromatographischer Verfahren, als Zusatz zu Lebensmitteln, Getränken oder Tierfutter, für kosmetische Anwendungen, pharmazeutische Anwendungen oder als Detergens, beispielsweise in Reinigungsmitteln, eingesetzt werden. Gluconsäure besitzt beispielsweise hervorragende Eigenschaften als Antioxidationsmittel. Ferner ist bekannt, dass Gluconsäure ein hervorragendes Mittel zur Hautpflege darstellt.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher die Verwendung der unter Einsatz der erfindungsgemäßen Oxidationsverfahren hergestellten Gluconsäure als Zusatz für Lebensmittel oder Tierfuttermittel sowie zur Herstellung pharmazeutischer Zusammensetzungen, kosmetischer Zusammensetzungen und Detergenzien.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Oxidationsprodukt um Maltobionsäure, die durch selektive Oxidation von Maltose erhältlich ist. Die erfindungsgemäß erhaltene Maltobionsäure zeichnet sich durch eine hohe Reinheit aus, wobei der Anteil von Maltobionsäure am Gesamt-oxidationsprodukt mehr als 95%, vorzugsweise mehr als 97%, bevorzugter mehr als 98% und am bevorzugtesten mehr als 99% beträgt.

Die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Maltobionsäure kann, gegebenenfalls nach weiteren Aufreinigungsschritten, als Zusatz zu Lebensmitteln, Getränken oder Tierfutter

oder für pharmazeutische Anwendungen eingesetzt werden. Maltobionsäure kann beispielsweise nach Aufreinigung mittels Ionenaustausch-Chromatographie in die Lacton-Form überführt und dann beispielsweise mit 1,3-Diamino-2-propanal kondensiert werden, wobei das Bisamid von Maltobionsäure erhalten wird. Das Bisamid von Maltobionsäure kann als oral applizierbares Antikoagulant und/oder als Antithrombolytikum eingesetzt werden.

10 Die vorliegende Erfindung betrifft daher die Verwendung der unter Einsatz der erfindungsgemäßen Oxidationsverfahren hergestellten Maltobionsäure als Zusatz für Lebensmittel oder Tierfuttermittel und zur Herstellung pharmazeutischer Zusammensetzungen.

15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem erfindungsgemäß erhaltenen Oxidationsprodukt um Lactobionsäure, die durch Oxidation von Lactose erhältlich ist. Die erfindungsgemäß erhaltene Lactobionsäure zeichnet sich durch
20 eine hohe Reinheit aus, wobei der Anteil von Lactobionsäure am Gesamtoxidationsprodukt mehr als 95%, vorzugsweise mehr als 97, bevorzugter mehr als 98% und am bevorzugtesten mehr als 99% beträgt.

Die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Lactobionsäure kann, gegebenenfalls nach weiteren Aufreinigungsschritten, als Zusatz zu Lebensmitteln, Getränken oder Tierfutter und für kosmetische Anwendungen sowie pharmazeutische Anwendungen eingesetzt werden. Aufgrund ihrer
25 hygroskopischen Eigenschaften kann Lactobionsäure
30 atmosphärisches Wasser binden, so dass Lactobion-

säure eine natürliche Gelmatrix bildet. Die so gebildete Gelmatrix enthält etwa 14% Wasser. Aufgrund ihrer Fähigkeit, eine solche Gelmatrix zu bilden, stellt Lactobionsäure wie Gluconsäure ein hervorragendes Mittel zur Hautpflege dar. Lactobionsäure weist ferner hervorragende Eigenschaften zur Metallchelat-Bildung auf und lässt sich daher zur Herstellung einer Transplantationslösung, beispielsweise der Wisconsin-Transplantationslösung, einsetzen, die zum Transport und zur Aufbewahrung von zu transplantierenden Organen dient. Lactobionsäure lässt sich auch als Cobuilder in Waschpulver einsetzen, wobei das Waschpulver bis zu 40% Lactobionsäure enthalten kann. Da Lactobionsäure einen milden süß-sauren Geschmack aufweist, kann sie ebenfalls zur Herstellung von Lebensmitteln und Tierfutter eingesetzt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher die Verwendung der unter Einsatz der erfindungsgemäßen Oxidationsverfahren hergestellten Lactobionsäure zur Herstellung von Lebensmitteln, Tierfutter, kosmetischen Zusammensetzungen, pharmazeutischen Präparaten und Waschpulver.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem erfindungsgemäß erhaltenen Oxidationsprodukt um ein Produktgemisch, das einen hohen Anteil von Gluconsäure und Maltobionsäure enthält und durch Oxidation von Maltodextrin erhältlich ist.

Das durch selektive Maltodextrin-Oxidation erhaltene Maltobionsäure- und Gluconsäure-haltige Oxidati-

onsprodukt kann, gegebenenfalls nach weiteren Auf-
 reinigungsschritten, insbesondere zur weiteren An-
 reicherung von Maltobionsäure und Gluconsäure, ins-
 besondere zur Herstellung von Lebensmitteln und
 5 pharmazeutischen Zusammensetzungen eingesetzt wer-
 den.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch die
 Verwendung des unter Einsatz der erfindungsgemäßen
 Oxidationsverfahren erhaltenen Maltodextrin-
 10 Oxidationsproduktes zur Herstellung von Lebensmit-
 teln, pharmazeutischen Präparaten und kosmetischen
 Zusammensetzungen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform han-
 delt es sich bei dem erfindungsgemäß erhaltenen O-
 15 xidationsprodukt um ein Produkt, dass einen hohen
 Anteil an Maltobionsäure aufweist und durch selek-
 tive Oxidation eines Stärkesirups erhältlich ist.
 Das bei der Oxidation von Stärkesirup erhaltene O-
 xidationsprodukt kann insbesondere zur Herstellung
 20 von Lebensmitteln und Tierfutter eingesetzt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls die
 Verwendung eines Gold-Katalysators, umfassend nano-
 dispers verteilte Gold-Partikel auf einem Metall-
 oxid-Träger, zur selektiven Oxidation von mindes-
 25 tens einem Kohlenhydrat, einem Kohlenhydrat-Gemisch
 oder eine diese(s) enthaltenden Zusammensetzung.
 Bei dem zur selektiven Oxidation von einem Kohlen-
 hydrat, dem Gemisch oder einer diese enthaltende
 Zusammensetzung handelt es sich erfindungsgemäß be-
 30 vorzuzug um einen Gold-Katalysator, dessen Träger
 ein TiO_2 -Träger ist. Der erfindungsgemäß verwendete

Gold-Katalysator mit dem TiO_2 -Träger enthält etwa 0,1 % bis 5 % Gold, vorzugsweise etwa 0,5 % bis 1 % Gold, besonders bevorzugt 0,5 % Gold. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst der erfindungsgemäß verwendete Gold-Katalysator einen Al_2O_3 -Träger. Der erfindungsgemäß verwendete Gold-Katalysator mit dem Al_2O_3 -Träger enthält etwa 0,1 % bis 5 % Gold, vorzugsweise etwa 0,5 % bis 1 % Gold. Bei dem zu oxidierenden Kohlenhydrat kann es sich sowohl um eine Kohlenhydrat-Aldose als auch um ein Kohlenhydrat in 2-Ketose-Form handeln. Das zu oxidierende Kohlenhydrat kann ein Monosaccharid, ein Oligosaccharid, ein Gemisch davon oder eine diese(s) enthaltenden Zusammensetzung sein. Wenn das zu oxidierende Monosaccharid Glucose ist, wird unter Verwendung des Gold-Katalysators als Glucose-Oxidationsprodukt Gluconsäure erhalten. Wenn das zu oxidierende Oligosaccharid eine Disaccharid-Aldose wie Maltose ist, wird als Oxidationsprodukt Maltobionsäure erhalten. Wenn das zu oxidierende Oligosaccharid eine Disaccharid-Aldose wie Lactose ist, wird als Oxidationsprodukt Lactobionsäure erhalten. In weiteren Ausführungsformen kann der erfindungsgemäß eingesetzte Gold-Katalysator zur Oxidation von Maltodextrin oder zu Oxidation eines Stärkesirups eingesetzt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch die Verwendung eines Metalloxid-geträgerten Gold-Katalysators zur Herstellung einer oder mehrerer Aldonsäure(n) aus einer oder mehreren Kohlenhydrat-Aldose(n). Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung eines Metalloxid-geträgerten Gold-Katalysators zur Herstellung einer oder mehrerer

5 Aldonsäure(n) aus einem oder mehreren Kohlenhydrat(en) in 2-Ketose-Form, wobei das/die Kohlenhydrat(e) in 2-Ketose-Form vor der Oxidation zunächst in die tautomere(n) Aldose-Form(en) überführt und dann selektiv oxidiert wird/werden.

10 Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung eines Kohlenstoff-geträgerten Gold-Katalysators zur selektiven Oxidation eines Oligosaccharids, eines Oligosaccharid-Gemisches oder einer diese(s) enthaltenden Zusammensetzung, wobei das/die Oligosaccharid(e) zu der/den entsprechenden Oligosaccharid-Aldonsäure(n) oxidiert wird. Der erfindungsgemäß verwendete Kohlenstoff-geträgerte Gold-Katalysator enthält etwa 0,1 % bis 5 % Gold, vorzugsweise etwa 0,5 % bis 1 % Gold, besonders bevorzugt 0,5 % Gold. Als zu oxidierendes Oligosaccharid kann sowohl eine Oligosaccharid-Aldose als auch ein Oligosaccharid in 2-Ketose-Form eingesetzt werden, wobei das Oligosaccharid in 2-Ketose-Form zunächst in die tautomere Oligosaccharid-Aldose-Form überführt und dann oxidiert wird.

25 Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch die Verwendung eines Kohlenstoff-geträgerten Gold-Katalysators zur Herstellung einer oder mehrerer Oligosaccharid-Aldonsäure(n) aus einer oder mehreren Oligosaccharid-Aldose(n). Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung eines Kohlenstoff-geträgerten Gold-Katalysators zur Herstellung einer oder mehrerer Oligosaccharid-Aldonsäure(n) aus einem oder mehreren Oligosaccharid(en) in 2-Ketose-Form, wobei das/die Oligosaccharid(e) in 2-Ketose-Form vor der Oxidation zunächst in die tau-

tomere(n) Aldose-Form(en) überführt und dann selektiv oxidiert wird/werden.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Figuren und Beispiele näher erläutert. Die Figuren zeigen:

Figur 1 zeigt mittels eines UV-Detektors erhaltene Chromatogramme der Produktgemische, die bei der katalytischen Oxidation von Glucose unter Verwendung von Platin- und Palladium-Katalysatoren erhalten wurden. A: Pt-Bi/C-Katalysator; B: Pt/Al₂O₃-Katalysator.

Figur 2 zeigt mittels eines UV-Detektors erhaltene Chromatogramme der Produkte, die erfindungsgemäß bei der katalytischen Oxidation von Glucose unter Verwendung von Gold-Katalysatoren erhalten wurden. A: 0,95% Au/Al₂O₃-Katalysator; B: 0,5% Au/TiO₂-Katalysator.

Figur 3 zeigt mittels eines UV-Detektors erhaltene Chromatogramme der Produkte, die bei der katalytischen Oxidation von Lactose unter Verwendung von Platin-, Palladium- und Gold-Katalysatoren erhalten wurden. A: Pt/Al₂O₃-Katalysator; B: Pd/Al₂O₃-Katalysator; C: 0,5% Au/TiO₂-Katalysator.

Figur 4 zeigt mittels eines UV-Detektors erhaltene Chromatogramme der Produkte, die bei der katalytischen Oxidation von Maltose unter Verwendung von Platin-, Palladium- und Gold-Katalysatoren erhalten wurden. A: Pt/Al₂O₃-Katalysator; B: Pd/Al₂O₃-Katalysator; C: 0,5% Au/TiO₂-Katalysator.

Figur 5 zeigt mittels eines UV-Detektors erhaltene Chromatogramme der Produkte, die bei der katalytischen Oxidation von Maltodextrin unter Verwendung von Platin-, Palladium- und Gold-Katalysatoren erhalten wurden. A: Pt/Al₂O₃-Katalysator; B: Pd/Al₂O₃-Katalysator; C: 0,5% Au/TiO₂-Katalysator.

Referenzbeispiel

Glucose-Oxidation mit Platin- und Palladium-Katalysatoren

5 Als Katalysatoren wurden ein 5 % Platin- und 5 %
Bismut-enthaltender Kohlenstoff-geträgerter Kataly-
sator (Fa. Degussa), ein 5 % Platin-enthaltender
Katalysator auf einem Al_2O_3 -Träger (Fa. Engelhard)
sowie ein 5 % Palladium-enthaltender Katalysator
10 auf einem Al_2O_3 -Träger eingesetzt. Die Glucoseoxi-
dation erfolgte unter folgenden Reaktionsbedingun-
gen:

Reaktionsvolumen (Batch):	500 ml
Katalysatormenge:	1 g/l
Substratanfangskonzentration:	100 mmol/l
15 pH-Wert:	11
Temperatur:	40°C
Druck:	1 bar
O ₂ -Begasungsrate:	500 ml/min
Rührgeschwindigkeit:	700 UpM

20 Die Ergebnisse, die unter Verwendung der vorstehend
aufgeführten Katalysatoren bei der Glucoseoxidation
erhalten wurden, sind in der folgenden Tabelle 1
dargestellt.

Tabelle 1:

Vergleich der Pt- und Pd-Katalysatoren bezüglich Glucose-Oxidation, Anfangsaktivität bis 10 % Umsatz und Bildung von Fructose durch Isomerisierung

5.

Eigenschaft	Pt(5%) Bi (5%) /C	5 % Pt/Al ₂ O ₃	5 % Pd/Al ₂ O ₃
Glucoseumsatz in %*	>95	>95	90
Anfangsaktivität in mmol _{Glucose} / (g _{metall} · min)	19	62	76
Selektivität zu Gluconsäure in %	85	83	92
Selektivität zu an- deren Oxidations- produkten in % **	11	12	4
Selektivität zu Fructose in %	2,5	2,5	<0,5

* Umsatz, bei dem die Reaktion abgebrochen wurde

** andere Oxidationsprodukte: Glucuronsäure, 2- und 5-Keto-Gluconsäure sowie Glucarsäure

10 Tabelle 1 zeigt, dass herkömmliche Platin- und Pal-
ladium-Katalysatoren bei der Glucose-Oxidation nur
eine mäßige Selektivität bezüglich der Bildung von
Gluconsäure aufweisen und dass erhebliche Mengen an
anderen Oxidationsprodukten wie Glucuronsäure, Glu-
carsäure, 2-Keto-Gluconsäure und 5-Keto-Gluconsäure
15 gebildet werden. Dieses Produktspektrum ist auch in
Figur 1 zu erkennen, die mittels eines UV-Detektors
erhaltene Produkt-Chromatogramme zeigt. Aus den er-

haltenen Ergebnissen geht hervor, dass die herkömmlicher-
weise verwendeten Platin- oder Palladium-Katalysatoren für die selektive Herstellung von Gluconsäure durch Glucose-Oxidation nicht geeignet sind.

Beispiel 1:

Glucose-Oxidation unter Verwendung von Gold-Katalysatoren

Für dieses Beispiel wurden die folgenden Katalysator-Typen eingesetzt:

- A: 1 % Au/C Typ 138 (ACA)
- B: 0,95 % Au/Al₂O₃ (ACA)
- C: 0,7 % Au/C Typ 11 (ACA)
- D: 1 % Au/TiO₂ Typ 5 (ACA)
- E: 0,5 % Au/TiO₂ Typ 102 (ACA)
- F: 0,5 % Au/TiO₂ Typ 149 (ACA)

Die Glucose-Oxidation erfolgte unter folgenden Reaktionsbedingungen:

Reaktionsvolumen (Batch):	500 ml
Katalysatormenge:	1 g/l
Substratanfangskonzentration:	100 mmol/l
pH-Wert:	11
Temperatur:	40°C
Druck:	1 bar
O ₂ -Begasungsrate:	500 ml/min
Rührgeschwindigkeit:	700 UpM

Die Ergebnisse, die bei der Glucose-Oxidation unter Verwendung der vorstehend aufgeführten Katalysatoren erhalten wurden, sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2:

- 5 Vergleich verschiedener Gold-Katalysatoren bezüglich Selektivität der Glucose-Oxidation, Anfangsaktivität bis 10 % Umsatz und Fructose-Bildung infolge Isomerisierung

Eigenschaft	A	B	C	D	E	F
Glucoseumsatz in %*	93	97	88	74	95	100
Anfangsaktivität in mmol _{Glucose} /g _{Metall} ·min)	156	133	390	105	371	550
Selektivität zu Gluconsäure in %	95	95	97	95	98	98
Selektivität zu anderen Oxidationsprodukten-Produkten in %**	0	<2	<1	0	0	<1
Selektivität zu Fructose in %	5	3	2	5	1	1

- 10 * Umsatz, bei dem die Reaktion abgebrochen wurde
 ** andere Oxidationsprodukte: Glucuronsäure, 2- und 5-Keto-Gluconsäure, Glucarsäure

- 15 Aus Tabelle 2 geht hervor, dass die eingesetzten Gold-Katalysatoren eine Aktivität bezüglich der Glucose-Oxidation aufweisen, die gegenüber der Aktivität der in dem Vergleichsbeispiel verwendeten

Platin- und Palladium-Katalysatoren um mindestens eine Größenordnung oder noch mehr höher ist.

5 Tabelle 2 zeigt darüber hinaus die außerordentlich hohe Selektivität der verwendeten Gold-Katalysatoren für die Bildung von Gluconsäure aus
10 Glucose. Die hohe Selektivität der eingesetzten Gold-Katalysatoren bezüglich der Gluconsäure-Herstellung ist auch in Figur 2 zu erkennen. Bei Verwendung des Au/TiO₂-Katalysators (Katalysator F) (Figur 2B) wird nur Gluconsäure gebildet, während andere Oxidationsprodukte nicht nachweisbar sind. Hingegen werden bei Verwendung des Au/Al₂O₃-Katalysators (Katalysator B) neben Gluconsäure auch geringe Mengen anderer Oxidationsprodukten wie Glucuronsäure, Glucarsäure und 5-Keto-Gluconsäure gebildet. Die Menge dieser Oxidationsprodukte ist jedoch im Vergleich zu den Mengen dieser Oxidationsprodukte, die bei Verwendung von Platin- oder Palladium-Katalysatoren erhalten werden, deutlich geringer.
20

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Gold-Katalysatoren wurde auch festgestellt, dass diese nur zu einer sehr geringen Isomerisierung von Fructose führen, wobei die Fructose selbst aber nicht weiter oxidiert wird.
25

Anhand der erhaltenen Ergebnisse zeigt sich, dass die erfindungsgemäß eingesetzten Gold-Katalysatoren erheblich besser zur Herstellung von Gluconsäure aus Glucose geeignet sind als die im Vergleichsbeispiel verwendeten Platin- oder Palladium-basierten Katalysatoren.
30

Beispiel 2:

Glucose-Oxidation mit Au/TiO₂-Katalysatoren

Der in Beispiel 1 dargestellte 0,5 % Au-enthaltende Katalysator mit TiO₂-Träger (Katalysator G) wurde für weitergehende Untersuchungen ausgewählt, wobei die Glucose-Oxidation unter variierenden Reaktionsbedingungen getestet wurde.

Sofern nicht anders angegeben, wurden die gleichen Reaktionsbedingungen eingesetzt, wie in Beispiel 1 angeführt.

Einfluss des pH-Wertes auf die Glucose-Oxidation

Die Ergebnisse der Glucose-Oxidation unter Verwendung des 0,5 % Au/TiO₂-Katalysators (Katalysator G) bei unterschiedlichen pH-Werten sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3:

Glucose-Oxidation mit einem 0,5% Au//TiO₂-Katalysator bei unterschiedlichen pH-Werten, Anfangsaktivität bis 10% Umsatz, Bildung von Fructose infolge Isomerisierung

5

Eigenschaft	pH 7	pH 9	pH 11
Glucoseumsatz in %*	80	100	100
Anfangsaktivität in mmol _{Glucose} / (g _{Metall} · min)	194	416	550
Selektivität zu Gluconsäure in %	>99	>99,5	98
Selektivität zu anderen Ox.-produkten in %**	<0,5	0	<0,5
Selektivität zu Fructose in %	0	0	1

* Umsatz, bei dem die Reaktion abgebrochen wurde

** andere Oxidationsprodukte: Glucuronsäure, 2- und 5-Keto-Gluconsäure, Glucarsäure

- 10 Aus Tabelle 3 geht hervor, dass die Aktivität des Au/TiO₂-Katalysators im nur schwach alkalischen bis neutralen pH-Bereich etwas geringer ist, während die Selektivität noch zunimmt.

Einfluss der Temperatur auf die Glucose-Oxidation

Die Ergebnisse der Glucose-Oxidation unter Verwendung des Au/TiO₂-Katalysators bei unterschiedlichen Temperaturen, einem pH-Wert von 9 und einer Glucose-Anfangskonzentration von 250 mmol/l sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4:

Glucose-Oxidation mit einem 0,5% Au//TiO₂-Katalysator bei unterschiedlichen Temperaturen, einer Glucose-Anfangskonzentration von 250 mmol/l und einem pH-Wert von 9, Anfangsaktivität bis 10% Umsatz, Bildung von Fructose infolge Isomerisierung

Eigenschaft	40°C	50°C	70°C
Glucoseumsatz in %*	95	100	100
Anfangsaktivität in mmol _{Glucose} / (g _{Metall} ·min)	320	1056	1404
Selektivität zu Gluconsäure in %	>99,5	>99	95,5
Selektivität zu anderen Ox.-produkten in %**	<0,1	<0,1	<0,2
Selektivität zu Fructose in %	0	<0,5	3

* Umsatz, bei dem die Reaktion abgebrochen wurde

** andere Oxidationsprodukte: Glucuronsäure, 2- & 5-Keto-Gluconsäure, Glucarsäure

Aus Tabelle 4 geht hervor, dass die Selektivität der Glucose-Oxidation mit steigender Reaktionstemperatur etwas abnimmt. Dies ist jedoch nicht auf

die Bildung anderer Oxidationsprodukte als Glucon-
säure zurückzuführen, sondern nahezu ausschließlich
auf die vermehrte Bildung von Fructose entsprechend
einer höheren Isomerisierungsgeschwindigkeit von
5 Glucose zu Fructose.

Einfluss der Glucose-Anfangskonzentration auf die
Glucose-Oxidation

10 Der Einfluss der Glucose-Anfangskonzentration auf
die Glucose-Oxidation unter Verwendung des 0,5%
Au/TiO₂-Katalysators bei einer Temperatur von 40°C
und einem pH-Wert von 9 ist in Tabelle 5 darge-
stellt.

Tabelle 5:

Glucose-Oxidation mit einem 0,5% Au//TiO₂-Katalysator bei unterschiedlichen Glucose-Anfangskonzentrationen und einem pH-Wert von 9, Anfangsaktivität bis 10% Umsatz, Bildung von Fructose infolge Isomerisierung

Eigenschaft	10 mmol/l	250 mmol/l	1100 mmol/l
Glucoseumsatz in %*	40	95	100
Anfangsaktivität in mmol _{Glucose} / (g _{Metal} · min)	20	320	1200
Selektivität zu Gluconsäure in %	99,4	99,6	99,2
Selektivität zu anderen Ox.-produkten in %**	0	0	0
Selektivität zu Fructose in %	0,6	<0,1	0,4

* Umsatz, bei dem die Reaktion abgebrochen wurde

** andere Oxidationsprodukte: Glucuronsäure, 2- & 5-Keto-Gluconsäure, Glucarsäure

Aus den in Tabelle 5 dargestellten Ergebnissen ist ersichtlich, dass der verwendete Goldkatalysator auch in konzentrierten Glucose-Lösungen (1100 mmol/l; etwa 20 % Glucose/l) eine ausgezeichnete Aktivität und Selektivität zeigt, wobei deutlich mehr Glucose in gleicher Reaktionszeit umgesetzt wird.

Beispiel 3:**Langzeitstabilität des Au/TiO₂-Katalysators bei der Glucoseoxidation**

Die Langzeitstabilität des 0,5% Au/TiO₂-Katalysators (Kat G in Beispiel 1) wurde in Form von repeated batch-Versuchen getestet. Dazu wurde tagsüber eine Glucose-Oxidation durchgeführt. Über Nacht beziehungsweise übers Wochenende wurde der Katalysator in der Reaktionslösung, die hauptsächlich aus einer wässrigen Gluconsäure-Lösung besteht, belassen, so dass der Katalysator sedimentieren konnte. Am nächsten Tag wurde der Überstand abdekantiert und der Reaktor wurde mit frischer Glucose-Lösung aufgefüllt und die nächste Glucose-Oxidation wurde durchgeführt. Insgesamt wurden 17 Batch-Versuche bei einem pH-Wert von 9, einer Temperatur von 40°C und einer Glucose-Anfangskonzentration von 250 mmol/l (entspricht etwa 4,5 % Glucose/l) durchgeführt. Die weiteren Reaktionsbedingungen waren wie in Beispiel 1 beschrieben. Die Ergebnisse für einige ausgewählte Batch-Versuche sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6:

Langzeitversuch zur Glucose-Oxidation mit einem 0,5% Au//TiO₂-Katalysator bei einer Glucose-Anfangskonzentration von 250 mmol/l, einer Temperatur von 40°C und einem pH-Wert von 9, Anfangsaktivität bis 10% Umsatz, Bildung von Fructose infolge Isomerisierung

Eigenschaft	Batch-Nummer				
	1	5	10	15	17
Glucoseumsatz in %*	95	97	99	94	56
Anfangsaktivität in mmol _{Glucose} / (g _{Metall} · min)	320	350	460	430	570
Selektivität zu Gluconsäure in %	99,5	99,7	99,6	99	99,3
Selektivität zu anderen Ox.-produkten in %**	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Selektivität zu Fructose in %	<0,1	<0,1	0,1	0,3	<0,3

* Umsatz, bei dem die Reaktion abgebrochen wurde

10 ** andere Oxidationsprodukte: Glucuronsäure, 2- & 5-Keto-Gluconsäure, Glucarsäure

15 Die in Tabelle 6 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die katalytischen Eigenschaften des Gold-Katalysators über den untersuchten Versuchszeitraum hinweg als konstant anzusehen sind und somit der Katalysator über eine äußerst hohe Lebensdauer verfügt. Insgesamt wurden in diesen Versuchen mit 0,5 g des 0,5 % Au/TiO₂-Katalysators etwa 360 g Glucose

nahezu 100%-ig zu Gluconsäure umgesetzt. Dies entspricht etwa 145 t Glucose/kg Gold. Aufgrund des in dieser Rechnung noch nicht berücksichtigten Katalysatorverlustes, der während der Versuche durch Probenentnahme entsteht, liegt dieser Wert wahrscheinlich noch deutlich höher. Ferner ist hier zu berücksichtigen, dass der Katalysator über den untersuchten Zeitraum hinaus vermutlich noch sehr viel länger stabil ist, wodurch dieser Wert wiederum entsprechend ansteigen kann.

Beispiel 4

Selektive Oxidation von Lactose mit Gold-Katalysatoren

Lactose ist ein 1,4 verknüpftes Disaccharid, das aus einem Glucose- und einem Galactose-Teil besteht. Zur Oxidation von Lactose wurde der 0,5 % Au/TiO₂ (Katalysator G) eingesetzt. Zum Vergleich wurden auch der 5 % Pt/Al₂O₃-Katalysator (Engelhard) und der 5 % Pd/Al₂O₃-Katalysator eingesetzt. Die Oxidation von Lactose erfolgte unter folgenden Reaktionsbedingungen:

Reaktionsvolumen (Batch):	500 ml
Katalysatormenge:	1 g/l
Substratanfangskonzentration:	10 mmol/l
pH-Wert:	8
Temperatur:	80°C
Druck:	1 bar
O ₂ -Begasungsrate:	500 ml/min
Rührergeschwindigkeit:	700 UpM

Tabelle 7 zeigt die unter Verwendung der verschiedenen Katalysatoren erhaltenen Ergebnisse der katalytischen Lactose-Oxidation.

Tabelle 7:

- 5 Verwendung unterschiedlicher Katalysatoren zur Lactose-Oxidation, Anfangsaktivität bis 10% Umsatz

Eigenschaft	5 % Pt/Al ₂ O ₃	5 % Pd/Al ₂ O ₃	0,5 % Au/TiO ₂
Umsatz nach 20 min in %*	<40	<60	>95
Anfangsaktivität in mmol _{Substrat} /g _{Metall} ·min)*	7,1	16,4	143

* abgeschätzt aus Titrationskurve

- 10 Aufgrund analytischer Probleme kann für die Lactose-Oxidation die Selektivität der einzelnen Katalysatoren nur qualitativ angegeben werden. Dazu lassen sich die im UV-Detektor erhaltenen, in Figur 3 dargestellten Chromatogramme heranziehen, die die oxidierten Reaktionsprodukte zeigen. Aus Figur 3
- 15 ist zu ersehen, dass der erfindungsgemäß eingesetzte TiO₂-geträgerte Gold-Katalysator eine extrem hohe Selektivität bezüglich der Herstellung von Lactobionsäure besitzt, wobei praktisch keine anderen Oxidationsprodukte nachzuweisen sind. Im Gegensatz
- 20 dazu führt die Oxidation von Lactose in Gegenwart des Platin- beziehungsweise Palladium-Katalysators zu einem Gemisch unterschiedlicher Produkte, wobei Lactobionsäure nicht das Hauptprodukt darstellt.

Beispiel 5:

Selektive Oxidation von Maltose unter Verwendung von Gold-Katalysatoren

Maltose ist ein 1,4-verknüpftes Disaccharid, das aus zwei Glucoseeinheiten besteht. Dabei verfügt ein Glucose-Teil über einen aldehydischen C1-Kohlenstoff. Beide Glucoseeinheiten von Maltose enthalten jeweils ein alkoholisches C6-Kohlenstoffatom. Die Oxidation von Maltose wurde unter Verwendung des 0,5 % Au/TiO₂-Katalysators (Katalysator G) durchgeführt. Zum Vergleich erfolgte die Maltose-Oxidation auch unter Verwendung des 5 % Pt/Al₂O₃-Katalysators (Engelhard) und des 5 % Pd/Al₂O₃-Katalysators. Die Maltose-Oxidation erfolgte unter folgenden Reaktionsbedingungen:

Reaktionsvolumen (Batch):	500 ml
Katalysatormenge:	1 g/l
Substratanfangskonzentration:	10 mmol/l
pH-Wert:	8
Temperatur:	80°C
Druck:	1 bar
O ₂ -Begasungsrate:	500 ml/min
Rührergeschwindigkeit:	700 UpM

Tabelle 8 zeigt die bei der Maltose-Oxidation erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle 8:

Verwendung unterschiedlicher Katalysatoren zur Maltose-Oxidation, Anfangsaktivität bis 10% Umsatz

Eigenschaft	5 % Pt/Al ₂ O ₃	5 % Pd/Al ₂ O ₃	0,5 % Au/TiO ₂
Umsatz nach 20 min in %*	<80	100	100
Anfangsaktivität in mmol _{Substrat} /g _{Metall} ·min)*	12,3	22,2	110

5 * abgeschätzt aus Titrationskurve

10 Aufgrund analytischer Probleme kann die Selektivität bezüglich der Oxidation von Maltose zu Maltobionsäure nur qualitativ angegeben werden. Dazu lassen sich die in Figur 4 dargestellten Produkt-Chromatogramme im UV-Detektor heranziehen, anhand

15 derer die oxidierten Reaktionsprodukte nachweisbar sind. Figur 4 zeigt Chromatogramme der bei der Maltose-Oxidation unter Verwendung der angegebenen Katalysatoren erhaltenen Produkte. Aus Figur 4 ist zu

20 ersehen, dass der verwendete Gold-Katalysator im Vergleich zu den Platin- und Palladium-Katalysatoren eine wesentlich höhere Selektivität hinsichtlich der Herstellung von Maltobionsäure besitzt, wobei praktisch keine anderen Oxidationsprodukte nachzuweisen sind. Hingegen werden bei dem Platin- beziehungsweise Palladium-Katalysator auch andere Oxidationsprodukte mit hoher Selektivität gebildet. Diese Ergebnisse zeigen, dass der verwendete Au/TiO₂-Katalysator eine ebenso hohe Selekti-

vität bei der Maltoseoxidation zeigt wie bei der Lactose-Oxidation.

Beispiel 6:

5 Oxidation von Maltodextrin unter Verwendung eines Gold-Katalysators

10 Maltodextrine stellen Gemische von Oligosacchariden dar, die aus der Verknüpfung von Glucose-Einheiten über eine 1,4-glycosidische Bindung entstehen. Für das Beispiel wurde Agenamalt 20.222 (Maltodextrin DE 19) verwendet. Gemäß Angaben des Herstellers ist das verwendete Maltodextrin DE 19 wie folgt zusammengesetzt:

Glucose:	3,5-4,5 % i.d.TM
Maltose:	3,5-4,5 % i.d.TM
15 Maltotriose:	4,5-5,5 % i.d.TM
Oligosaccharide:	Rest

20 Zur Maltodextrin-Oxidation wurden der 5% Pt/Al₂O₃-Katalysator (Engelhard), der 5% Pd/Al₂O₃-Katalysator und der 0,5% Au/TiO₂-Katalysator (Katalysator G) eingesetzt. Die Maltodextrin-Oxidation erfolgte unter folgenden Reaktionsbedingungen:

Reaktionsvolumen (Batch):	500 ml
Katalysatormenge:	1 g/l
Substratanfangskonzentration:	10 mmol/l
25 pH-Wert:	8
Temperatur:	80°C
Druck:	1 bar
O ₂ -Begasungsrate:	500 ml/min
Rührergeschwindigkeit:	700 UpM

Aufgrund gravierender analytischer Probleme können weder Umsatz noch Aktivität für die einzelnen Katalysator-Typen angegeben werden. Dennoch läuft mit jedem der untersuchten Katalysatoren eine Oxidations-Reaktion ab. Figur 5 zeigt einen qualitativen Vergleich der einzelnen UV-Chromatogramme der Proben bei Reaktionsabbruch.

10 Aus Figur 5 geht hervor, dass eine beachtliche Oxidation insbesondere mit dem Pd- und dem erfindungsgemäß eingesetzten Au-Katalysator abläuft, was auch durch die Menge an titrierter KOH unterstützt wird (Pt: 0,7 ml; Pd: 2,8 ml; Au: 2,2 ml jeweils bei $t = 85$ min). Der Vergleich des Produktgemisches, das unter Verwendung des Pd-Katalysators erhalten wurde, mit dem Produktgemisch, das unter Verwendung des Au-Katalysators erhalten wurde, zeigt einen auffälligen Unterschied. Die Substanz mit der Retentionszeit von 20,2 min wird vom Pd-Katalysator mit deutlich höherer Selektivität gebildet als dies beim Au-Katalysator der Fall ist. Die Identität dieser Substanz ist jedoch unbekannt. Hingegen zeigt der erfindungsgemäße Gold-Katalysator eine deutlich höhere Selektivität bezüglich Gluconsäure und Maltobionsäure als der Pd-Katalysator.

25

Beispiel 7

Herstellung von Gold-Katalysatoren zur selektiven Oxidation von Kohlenhydraten

Herstellung eines Au/TiO₂-Katalysators (0,45 % Au)

- 5 Als Trägermaterial wurde ein anatas-haltiges TiO₂-Hydrat (Kronos, $S_{\text{BET}} = 288 \text{ m}^2/\text{g}$) eingesetzt. Zu einer wässrigen Suspension von 50 g TiO₂ in einem Liter destilliertem Wasser, die auf 70°C erwärmt und mit 0,2 N NaOH auf einen pH-Wert von 6,5 eingestellt wurde, werden bei konstantem pH-Wert unter intensivem Rühren innerhalb von 3 h 500 mg Tetrachlorogoldsäure (HAuCl₄ x 3 H₂O) in 250 ml Wasser zugetropft. Der Ansatz wird bei 70°C eine Stunde weiter gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur
- 10 wird eine Magnesiumcitrat-Lösung (2,318 g MgHC₆H₅O₇ x 5 H₂O in 50 ml Wasser), deren pH-Wert zuvor mit 0,2 N NaOH auf 6,5 eingestellt wurde, zugegeben. Nach einer 1-stündigen Rührzeit wird der Feststoff abzentrifugiert, dreimal mit Wasser gewaschen und
- 15 anschließend im Vakuumtrockenschrank bei einem Druck von <50 hPa 17 h bei Raumtemperatur und 4 h bei 50°C getrocknet. Der erhaltene Präcursor wird leicht gemörsernt und in Luft mit einer Aufheizrate von 1 K/min auf 250°C erhitzt und 3 h bei dieser
- 20 Temperatur aktiviert.
- 25

Ausbeute: 47,3 g

TEM: dominierend Teilchen mit $d < 5 \text{ nm}$, vereinzelte Teilchen mit d von etwa 20 nm

ICP-OES-Analyse: 0,45 %

Herstellung eines Au/TiO₂-Katalysators (3 % Au)

Als Trägermaterial wurde TiO₂-P25 (Degussa) eingesetzt, das aus 70 % Anatas und 30 % Rutil ($S_{\text{BET}} = 50 \text{ m}^2/\text{g}$) besteht.

- 5 Zu einer wässrigen Suspension aus 20 g TiO₂ in 400 ml destilliertem Wasser, die auf 70°C erwärmt und mit 0,2 N NaOH auf einen pH-Wert von 6,5 eingestellt wurde, werden unter intensivem Rühren bei konstantem pH-Wert innerhalb von 2,5 h 1,32 g
- 10 Tetrachlorogoldsäure (HAuCl₄ x 3 H₂O) in 200 ml Wasser zugetropft. Der Ansatz wird 1 h bei 70°C gerührt. Nach Abkühlung wird eine Magnesiumcitratlösung (6,118 g MgHC₆H₅O₇ x 5 H₂O in 100 ml Wasser) zugegeben, deren pH-Wert zuvor mit 0,2 N NaOH auf
- 15 6,5 eingestellt wurde. Nach einer 1-stündigen Rührzeit wird der Feststoff durch Zentrifugieren abgetrennt, dreimal mit Wasser gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei einem Druck von <50 hPa 16 h bei Raumtemperatur und 4 h bei 50°C getrocknet und anschließend leicht zermörsert. Der erhaltene Präcursor wird in Luft mit einer Aufheizrate von 1 K/min auf 250°C erhitzt und 3 h bei dieser Temperatur aktiviert.

Ausbeute: 20,5 g

- 25 TEM: Regelmäßig verteilte kleine Teilchen mit $d = 1-4 \text{ nm}$

ICP-OES-Analyse: Au-Gehalt = 3,03 %

Herstellung eines Au/TiO₂-Katalysators (1 % Au)

- 30 Als Trägermaterial wurde ein anatas-haltiges TiO₂-Hydrat (Kronos) verwendet, das vor seiner Belegung

mit einer Polymer-stabilisierten Goldsol-Lösung 5 h bei 400°C calciniert wurde ($S_{\text{BET}} = 130 \text{ m}^2/\text{g}$).

5 Zu einer Lösung, bestehend aus 80 mg Tetrachlorogoldsäure ($\text{HAuCl}_4 \times 3 \text{ H}_2\text{O}$) in 400 ml Wasser, wurden 2 ml 0,1 N NaOH getropft. Unter starkem Rühren erfolge die Zugabe des kolloidstabilisierenden Poly-
10 mers (120 mg Polydiallyldimethylammoniumchlorid, $\text{MG} = 100000$ bis 200000 , 20 %ig in Wasser, verdünnt mit 4 ml Wasser). Nach Reduktion der Gold (III)-Ionen mit Natriumborhydrid (76 mg NaBH_4 in 4 ml Wasser) wurden sofort 4 g des vorbereiteten TiO_2 unter
15 starkem Rühren hinzugefügt. Nach einstündigem Rühren wurde der Katalysator durch Zentrifugieren abgetrennt, dreimal mit Wasser gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei einem Druck von $<50 \text{ hPa}$ 17 h bei Raumtemperatur und 4 h bei 50°C getrocknet.

Ausbeute: 4 g

ICP-OES-Analyse: Au-Gehalt = 1 %

Herstellung eines Au/ Al_2O_3 -Katalysators (0,95 % Au)

20 Als Al_2O_3 -Trägermaterial wurde Puralox HP 14/150 (Sasol/Condea) mit $S_{\text{BET}} = 151 \text{ m}^2/\text{g}$ verwendet.

Zu einer wässrigen Suspension von 30 g Al_2O_3 in 600 ml destilliertem Wasser, die auf 70°C erwärmt und mit 0,1 N NaOH auf einen pH-Wert von 7 eingestellt
25 wurde, werden unter intensivem Rühren innerhalb von 3 h bei konstantem pH-Wert 900 mg Tetrachlorogoldsäure ($\text{HAuCl}_4 \times 3 \text{ H}_2\text{O}$) in 450 ml Wasser zugetropft. Die Reaktionslösung wird 1 h bei 70°C weitergerührt. Zu dem auf Raumtemperatur abgekühlten Ansatz
30 wird eine Magnesiumcitratlösung (4,172 g $\text{MgHC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \times$

5 H₂O in 90 ml Wasser) gegeben, deren pH-Wert zuvor mit verdünnter NaOH auf 7 eingestellt worden war. Nach 1-stündigem Rühren wird der Feststoff durch Zentrifugieren abgetrennt, dreimal mit Wasser gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei einem Druck von <50 hPa 17 h bei Raumtemperatur und 4 h bei 50°C getrocknet und anschließend leicht gemörsert. Der erhaltene Präcursor wird in Luft mit einer Aufheizrate von 1 K/min auf 250°C erhitzt und 3 h bei dieser Temperatur aktiviert.

Ausbeute: 27,3 g

TEM: dominierend Teilchen mit $d = 1-2$ nm

ICP-OES-Analyse: Au-Gehalt = 0,95 %

5 **Ansprüche**

- 10 1. Verfahren zur selektiven Oxidation von mindestens einem Kohlenhydrat, einem Kohlenhydrat-Gemisch oder einer diese(s) enthaltenden Zusammensetzung, wobei eine wässrige Lösung des Kohlenhydrates, des Gemisches oder der Zusammensetzung in Gegenwart eines Gold-Katalysators, umfassend nanodispers verteilte Gold-Partikel auf einem Metalloxid-Träger, und von Sauerstoff umgesetzt wird.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei eine Aldehyd-Gruppe des/der Kohlenhydrate(s) selektiv zu einer Carboxyl-Gruppe oxidiert wird.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Metalloxid-Träger des Gold-Katalysators ein TiO_2 -Träger ist.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei der TiO_2 -geträgerte Gold-Katalysator etwa 0,1 % bis 5 % Gold, vorzugsweise etwa 0,5 % bis 1 % Gold enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Metalloxid-Träger des Gold-Katalysators ein Al_2O_3 -Träger ist.
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei der Al_2O_3 -geträgerte Gold-Katalysator etwa 0,1 % bis 5 % Gold, vorzugsweise etwa 0,5 % bis 1 % Gold enthält.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Oxidation bei einem pH-Wert von 7 bis 11 durchgeführt wird.
- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Oxidation bei einer Temperatur von 20°C bis 140°C, vorzugsweise 40°C bis 90°C durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Oxidation bei einem Druck von 1 bar bis 25 bar durchgeführt wird.
- 10 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei während der Oxidation Sauerstoff und/oder Luft durch die wässrige Lösung des Kohlenhydrates, des Gemisches oder der Zusammensetzung hindurchgeperlt wird.
- 15 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei das Verhältnis zwischen der Menge des/der zu oxidierenden Kohlenhydrate(s) oder des Gemisches und der Menge des auf dem Metalloxid-Trägers enthaltenen Goldes größer als 1000 ist.
- 20 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei das zu oxidierende Kohlenhydrat eine Aldose mit einer Aldehyd-Gruppe am C1-Kohlenstoffatom ist.
- 25 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei das zu oxidierende Kohlenhydrat in 2-Ketose-Form vorliegt, die zunächst in die oxidierbare tautomere Aldose-Form überführt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, wobei das zu oxidierende Kohlenhydrat ein Monosaccharid, ein

Oligosaccharid, ein Gemisch davon oder eine diese(s) enthaltende Zusammensetzung ist.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, wobei das zu oxidierende Monosaccharid Glucose, Galactose, Mannose, Xylose oder Ribose ist.

16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei bei der Glucose-Oxidation als Oxidationsprodukt Gluconsäure erhalten wird.

17. Verfahren nach Anspruch 14, wobei das zu oxidierende Oligosaccharid ein Disaccharid ist.

18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei das Disaccharid eine Disaccharid-Aldose wie Maltose, Lactose, Cellobiose oder Isomaltose ist.

19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei bei der Maltose-Oxidation als Oxidationsprodukt Maltobionsäure erhalten wird.

20. Verfahren nach Anspruch 18, wobei bei der Lactose-Oxidation als Oxidationsprodukt Lactobionsäure erhalten wird.

21. Verfahren nach Anspruch 17, wobei das Disaccharid eine Dissaccharid-2-Ketose wie Palatinose ist.

22. Verfahren nach Anspruch 14, wobei das zu oxidierende Kohlenhydrat Maltodextrin ist.

23. Verfahren nach Anspruch 14, wobei das zu oxidierende Kohlenhydrat ein Stärkesirup ist.

24. Verfahren zur selektiven Oxidation von mindestens einem Oligosaccharid, einem Gemisch davon oder einer diese(s) enthaltenden Zusammensetzung, wobei eine wässrige Lösung des Oligosaccharids, des Gemisches oder der Zusammensetzung in Gegenwart eines Gold-Katalysators, umfassend nanodispers verteilte Gold-Partikel auf einem Träger, und von Sauerstoff umgesetzt wird.
25. Verfahren nach Anspruch 24, wobei eine Aldehyd-Gruppe des/der Oligosaccharide(s) selektiv zu einer Carboxyl-Gruppe oxidiert wird.
26. Verfahren nach Anspruch 24 oder 25, wobei der Träger des eingesetzten Gold-Katalysators ein TiO_2 -Träger ist.
27. Verfahren nach Anspruch 26, wobei der TiO_2 -geträgerte Gold-Katalysator etwa 0,1 % bis 5 % Gold, vorzugsweise etwa 0,5 % bis 1 % Gold enthält.
28. Verfahren nach Anspruch 24 oder 25, wobei der Träger des eingesetzten Gold-Katalysators ein Al_2O_3 -Träger ist.
29. Verfahren nach Anspruch 28, wobei der Al_2O_3 -geträgerte Gold-Katalysator etwa 0,1 % bis 5 % Gold, vorzugsweise etwa 0,5 % bis 1 % Gold enthält.
30. Verfahren nach Anspruch 24 oder 25, wobei der Träger des eingesetzten Gold-Katalysators ein Kohlenstoff-Träger ist.
31. Verfahren nach Anspruch 30, wobei der Kohlenstoff-geträgerte Gold-Katalysator etwa 0,1 % bis 5

% Gold, vorzugsweise etwa 0,5 % bis 1 % Gold enthält.

32. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 31, wobei die Oxidation bei einem pH-Wert von 7 bis 11 durchgeführt wird.

33. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 32, wobei die Oxidation bei einer Temperatur von 20°C bis 140°C, vorzugsweise 40°C bis 90°C durchgeführt wird.

34. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 33, wobei die Oxidation bei einem Druck von 1 bar bis 25 bar durchgeführt wird.

35. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 34, wobei während der Oxidation Sauerstoff und/oder Luft durch die wässrige Lösung des Oligosaccharides, des Gemisches oder der Zusammensetzung hindurchgeperlt wird.

36. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 35, wobei das Verhältnis zwischen der Menge des/der zu oxidierenden Oligosaccharide(s) oder des Gemisches davon und der Menge des auf dem Träger enthaltenen Goldes größer als 1000 ist.

37. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 36, wobei das zu oxidierende Oligosaccharid eine Aldose mit einer Aldehyd-Gruppe am C1-Kohlenstoffatom ist.

38. Verfahren nach Anspruch 37, wobei das zu oxidierende Oligosaccharid eine Disaccharid-Aldose ist.

39. Verfahren nach Anspruch 38, wobei die Disaccharid-Aldose Maltose, Lactose, Cellobiose oder Isomaltose ist.
- 5 40. Verfahren nach Anspruch 39, wobei bei der Maltose-Oxidation als Oxidationsprodukt Maltobionsäure erhalten wird.
41. Verfahren nach Anspruch 39, wobei bei der Lactose-Oxidation als Oxidationsprodukt Lactobionsäure erhalten wird.
- 10 42. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 36, wobei das zu oxidierende Oligosaccharid in 2-Ketose-Form vorliegt, die vor der Oxidation in die oxidierbare tautomere Aldose-Form überführt wird.
- 15 43. Verfahren nach Anspruch 42, wobei das zu oxidierende Oligosaccharid eine Disaccharid-2-Ketose ist.
44. Verfahren nach Anspruch 43, wobei die Disaccharid-Ketose Palatinose ist.
- 20 45. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 36, wobei das zu oxidierende Oligosaccharid-Gemisch Maltodextrin ist.
46. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 36, wobei die zu oxidierende Zusammensetzung ein Stärkesirup ist.
- 25 47. Oxidationsprodukt, erhältlich durch selektive Oxidation von mindestens einem Kohlenhydrat, einem Kohlenhydrat-Gemisch oder einer diese(s) enthalten-

- den Zusammensetzung unter Verwendung eines Gold-Katalysators, umfassend nanodispers verteilte Gold-Partikel auf einem Metalloxid-Träger, nach einem der Verfahren 1 bis 23 oder durch selektive Oxidation von mindestens einem Oligosaccharid, einem Gemisch davon oder einer diese(s) enthaltenden Zusammensetzung unter Verwendung eines Gold-Katalysators, umfassend nanodispers verteilte Gold-Partikel auf einem Träger, nach einem der Ansprüche 24 bis 46.
48. Oxidationsprodukt nach Anspruch 47, wobei das Oxidationsprodukt Gluconsäure ist, erhältlich durch Oxidation von Glucose.
49. Oxidationsprodukt nach Anspruch 47, wobei das Oxidationsprodukt Maltobionsäure ist, erhältlich durch Oxidation von Maltose.
50. Oxidationsprodukt nach Anspruch 47, wobei das Oxidationsprodukt Lactobionsäure ist, erhältlich durch Oxidation von Lactose.
51. Oxidationsprodukt nach Anspruch 47, erhältlich durch Oxidation von Maltodextrin.
52. Oxidationsprodukt nach Anspruch 47, erhältlich durch Oxidation eines Stärkesirups.
53. Verwendung eines Gold-Katalysators, umfassend nanodispers verteilte Gold-Partikel auf einem Metalloxid-Träger, zur selektiven Oxidation von mindestens einem Kohlenhydrat, einem Kohlenhydrat-Gemisch oder einer diese(s) enthaltenden Zusammensetzung.

54. Verwendung nach Anspruch 53, wobei der Metall-oxid-Träger des Gold-Katalysators ein TiO_2 -Träger ist.

5 55. Verwendung nach Anspruch 54, wobei der TiO_2 -geträgerte Gold-Katalysator etwa 0,1 % bis 5 % Gold, vorzugsweise etwa 0,5 % bis 1 % Gold enthält.

56. Verwendung nach Anspruch 53, wobei der Metall-oxid-Träger des Gold-Katalysators ein Al_2O_3 -Träger ist.

10 57. Verwendung nach Anspruch 56, wobei der Al_2O_3 -geträgerte Gold-Katalysator etwa 0,1 % bis 5 % Gold, vorzugsweise etwa 0,5 % bis 1 % Gold enthält.

15 58. Verwendung nach einem der Ansprüche 53 bis 57, wobei das zu oxidierende Kohlenhydrat ein Monosaccharid, ein Oligosaccharid, ein Gemisch davon oder eine diese(s) enthaltende Zusammensetzung ist.

59. Verwendung nach Anspruch 58, wobei das zu oxidierende Monosaccharid Glucose, Galactose, Mannose, Xylose oder Ribose ist.

20 60. Verwendung nach Anspruch 59, wobei als Glucose-Oxidationsprodukt Gluconsäure erhalten wird.

61. Verwendung nach Anspruch 58, wobei das zu oxidierende Oligosaccharid eine Disaccharid-Aldose ist.

25 62. Verwendung nach Anspruch 61, wobei die zu oxidierende Disaccharid-Aldose Maltose, Lactose, Cellobiose oder Isomaltose ist.

63. Verwendung nach Anspruch 62, wobei als Maltose-Oxidationsprodukt Maltobionsäure erhalten wird.

64. Verwendung nach Anspruch 62, wobei als Lactose-Oxidationsprodukt Lactobionsäure erhalten wird.

5 65. Verwendung nach Anspruch 58, wobei das zu oxidierende Oligosaccharid eine Disaccharid-Ketose ist.

66. Verwendung nach Anspruch 65, wobei die zu oxidierende Disaccharid-Ketose Palatinose ist.

10 67. Verwendung nach Anspruch 58, wobei das zu oxidierende Kohlenhydrat Maltodextrin ist.

68. Verwendung nach Anspruch 58, wobei das zu oxidierende Kohlenhydrat ein Stärkesirup ist.

15 69. Verwendung eines Gold-Katalysators, umfassend nanodispers verteilte Gold-Partikel auf einem Kohlenstoff-Träger, zur selektiven Oxidation von mindestens einem Oligosaccharid, einem Oligosaccharid-Gemisch oder einer diese(s) enthaltenden Zusammensetzung.

20 70. Verwendung nach Anspruch 69, wobei der Kohlenstoff-geträgerte Gold-Katalysator etwa 0,1 % bis 5 % Gold, vorzugsweise etwa 0,5 % bis 1 % Gold enthält.

25 71. Verwendung nach Anspruch 69 oder 70, wobei das zu oxidierende Oligosaccharid eine Oligosaccharid-Aldose ist.

72. Verwendung nach Anspruch 71, wobei die zu oxidierende Oligosaccharid-Aldose Maltose, Lactose, Cellobiose oder Isomaltose ist.

5 73. Verwendung nach Anspruch 72, wobei als Maltose-Oxidationsprodukt Maltobionsäure erhalten wird.

74. Verwendung nach Anspruch 72, wobei als Lactose-Oxidationsprodukt Lactobionsäure erhalten wird.

10 75. Verwendung nach Anspruch 69 oder 70, wobei das zu oxidierende Oligosaccharid in 2-Ketose-Form vorliegt, die zunächst in die tautomere Aldose-Form überführt und dann oxidiert wird.

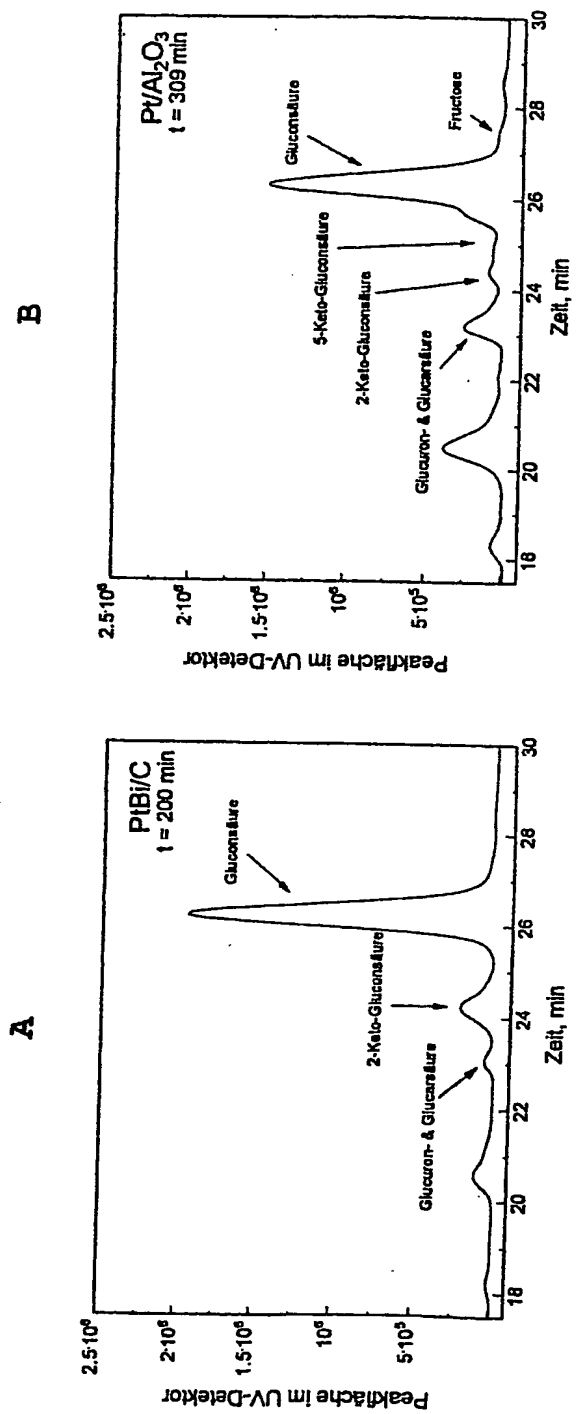
76. Verwendung nach Anspruch 75, wobei die zu oxidierende Oligosaccharid-2-Ketose Palatinose ist.

15 77. Verwendung nach Anspruch 69 oder 70, wobei das zu oxidierende Kohlenhydrat Maltodextrin ist.

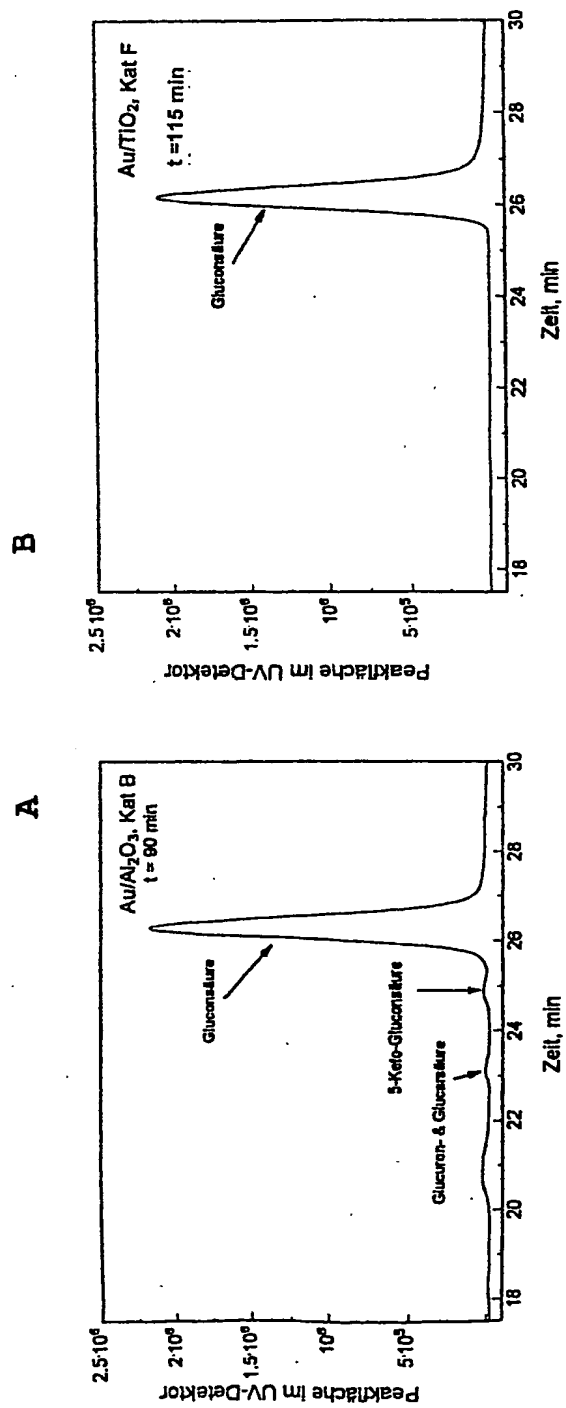
78. Verwendung nach Anspruch 69 oder 70, wobei das zu oxidierende Kohlenhydrat ein Stärkesirup ist.

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Oxidation eines Kohlenhydrates in Gegenwart eines Gold-Katalysators, der nanodispers verteilte Gold-Partikel auf einem Metalloxid-Träger umfasst, ein Verfahren zur selektiven Oxidation eines Oligosaccharides in Gegenwart eines Gold-Katalysators, der nanodispers verteilte Gold-Partikel auf einem Kohlenstoff- oder Metalloxid-Träger umfasst und die unter Verwendung dieser Verfahren hergestellten Aldonsäure-Oxidationsprodukte.



Figur 1



Figur 2

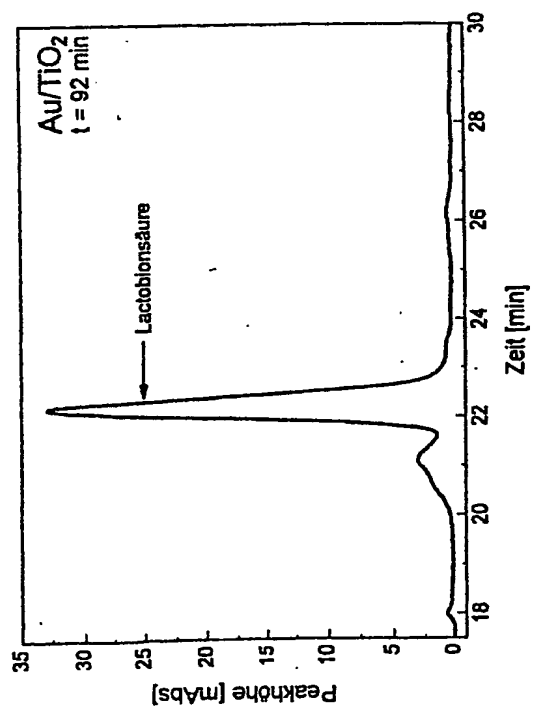
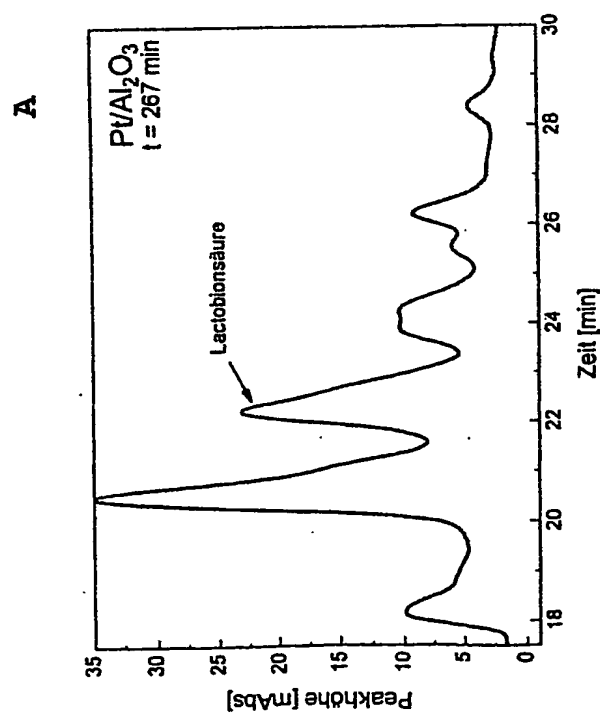
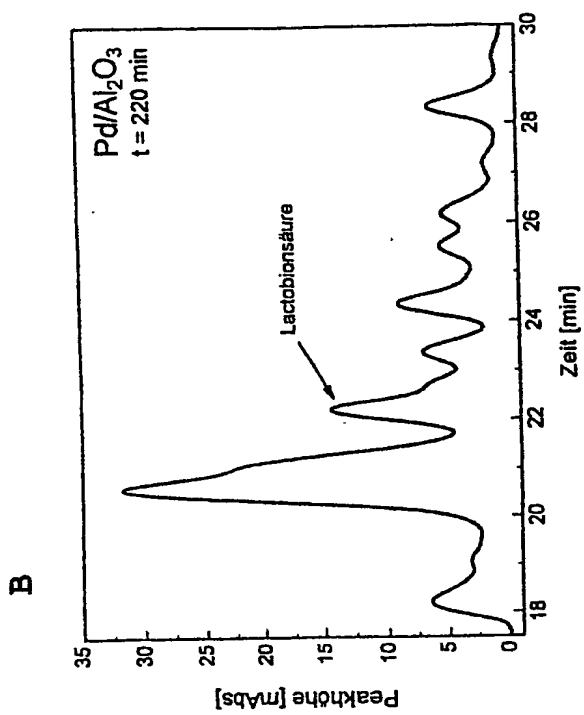
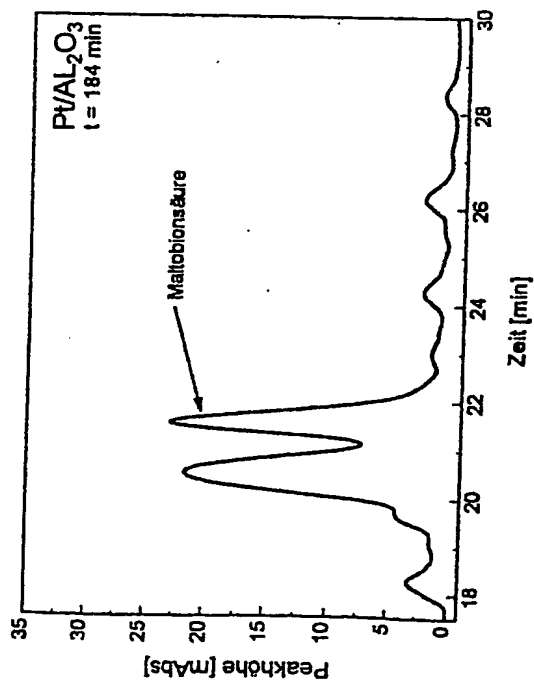
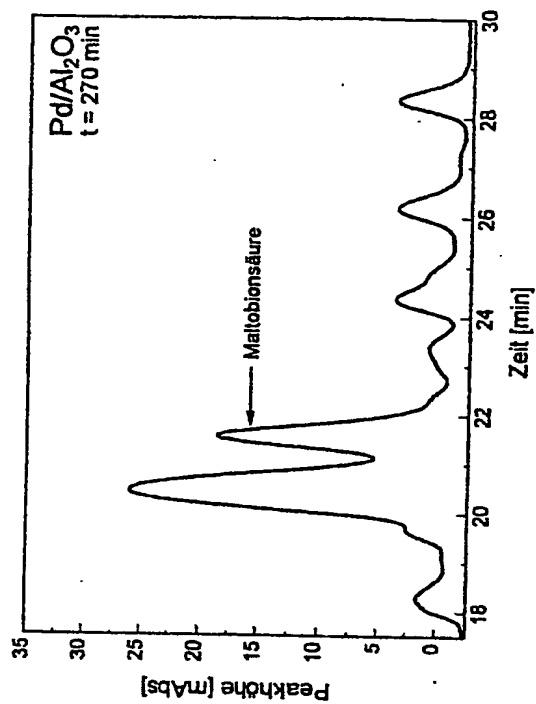


Figure 3

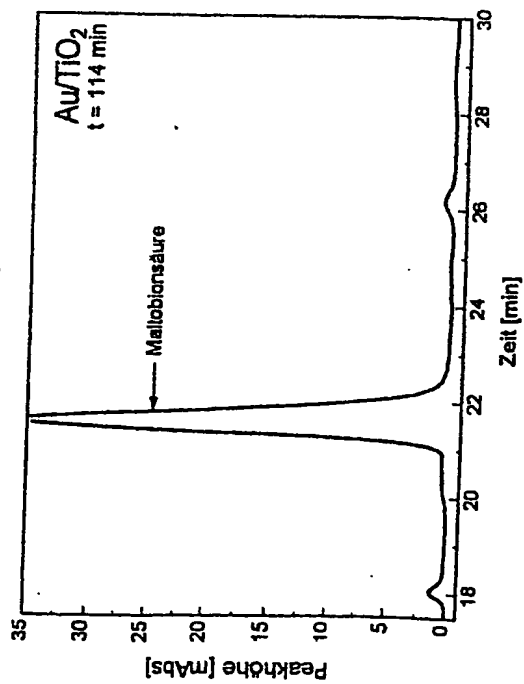
A



B

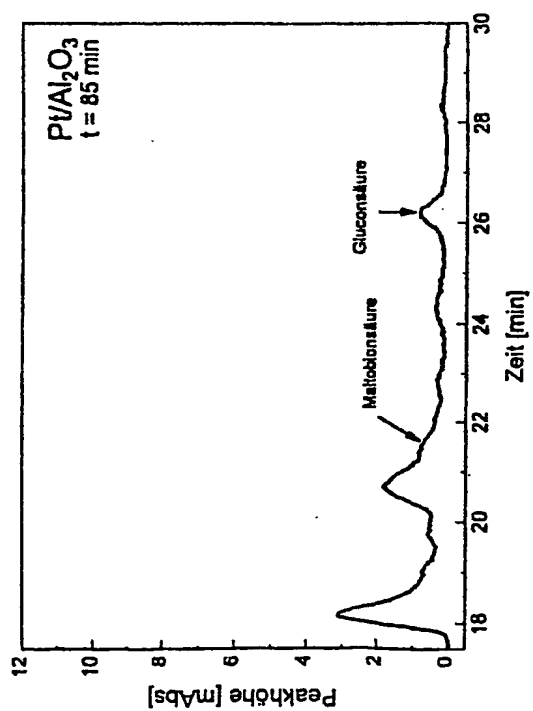


C

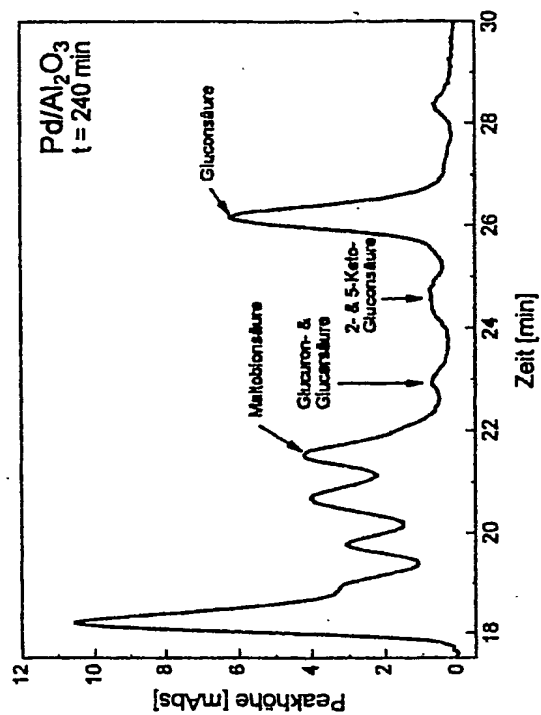


Figur 4

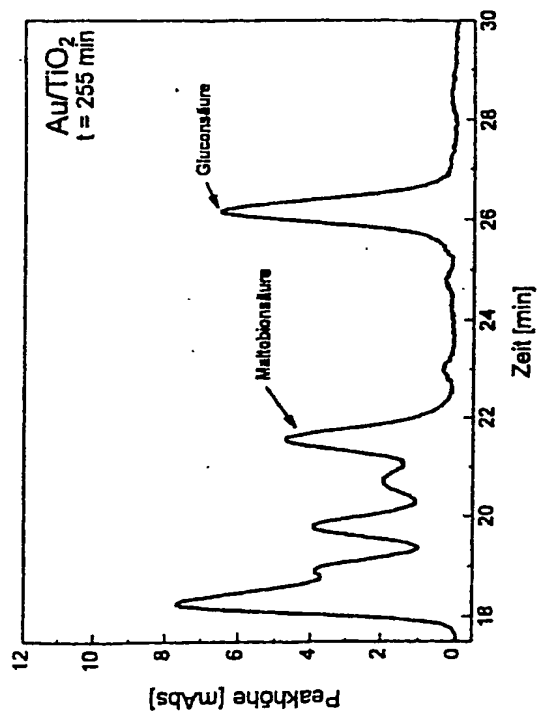
A



B



C



Figur 5